CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE L'ISOMÉRISATION DES HEXANES ET DES HEPTANES SUR PLATINE-ALUMINE

1965

Y. BARRON

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

PAR

YVES BARRON

1re Thèse : Contribution à l'étude du mécanisme de l'isomérisation des hexanes et des heptanes sur Platine-Alumine.

2e Thèse : Mécanisme de la polymérisation des α oléfines avec les catalyseurs Ziegler-Natta : Interprétation de la stéréospécificité.

Soutenues le 26 Janvier 1965

MM. J. M. CONIA *Président*

M. BERNARD

F. G. GAULT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542711_0018

UNIVERSITE DE CAEN

FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1964-1965

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Mathématiques pures)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	GIACOMO, Assesseur	Professeur (Physique)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
Mme	GAYRAL	Professeur (Botanique)
MM.	ROMANET	Professeur (Chimie Générale)
	BINET	Professeur (Botanique)
	THUREAU	Professeur (Physique)
	NATAF	Professeur (Mathématiques)
	PINAZZI	Professeur (Chimie)
	RYBAK	Professeur (Physiologie animale)
	DOGUET	Professeur sans chaire (Biologie végétale)
	MABBOUX-STROMBERG	Professeur sans chaire (Physique)
	BERNARD Maurice	Professeur sans chaire (Chimie)
	BARRAT	Professeur sans chaire (Physique)
	LEGROS	Professeur sans chaire (Physique)
	GAULT	Professeur sans chaire (Chimie)
Mle	DEMEUSY	Maître de conférences (Biologie)
MM.	MOLLIER	Maître de conférences (Chimie)
	KAUFFMANN	Maître de conférences (Microbiologie)
	CACHON	Maître de conférences (Zoologie)
Mme	BLANCHETON	Maître de conférences (Mathématiques)
MM.	DESCHANVRES	Maître de conférences (Chimie)
	THUILLIER	Maître de conférences (Chimie)
	SIGNORET	Maître de conférences (Zoologie)
	MERCOUROFF	Maître de conférences (Physique)
	PONS	Maître de conférences (Physique appliquée)
	FORTINI	Maître de conférences (Electronique)
	HERVE	Maître de conférences (Mécanique appliquée)
	LAHMANN	Maître de conférences (Physique)
	BERNARD Jean	Maître de conférences (Mathématiques)
	BOULET	Maître de conférences (Psychophysiologie)
	GHOUILA-HOURI	Maître de conférences (Mathématiques M.P.C.)
Mme	GRANDET	Chargée d'Enseignement (Mathématiques M.P.C.)
M.	CAUCAL	Conseiller Administratif, Chef des Services Administratifs de la Faculté des Sciences

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

A ma Mère

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale B de la Faculté des Sciences de CAEN.

Je tiens à exprimer ici mes remerciements et ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur F.G. GAULT qui m'a dirigé et conseillé avec beaucoup de bienveillance durant ces recherches. Sans son aide constante et efficace je n'aurais pu mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur J.M. CONIA et à Monsieur le Professeur M. BERNARD qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie mes camarades de Laboratoire et en particulier G. MAIRE et D. CORNET dont l'amitié et les conseils m'ont été précieux.

Je remercie enfin Mme MARIN qui n'a pas mesuré sa peine dans la préparation matérielle de ce texte.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE -

"Contribution à l'étude du mécanisme de l'isomérisation des hexanes sur Platine-Alumine"

Partie expérimentale 4

Résultats et interprétation 15

Discussion 30

DEUXIEME PARTIE -

"Contribution à l'étude du mécanisme de l'hydrogénolyse et de l'isomérisation de quelques heptanes sur Platine-Alumine" 34

Partie expérimentale 37

Résultats et interprétation 40

CONCLUSION GENERALE 57

BIBLIOGRAPHIE 58

INTRODUCTION

L'isomérisation des hydrocarbures sur catalyseurs bifonctionnels (métal sur support) a été largement étudiée dans les conditions du cracking catalytique industriel (450-550°, 1 à 10 atm.) (12, 4, 13, 2, 3).

Dans ces conditions le support joue le rôle d'un catalyseur acide et le mécanisme proposé (34, 26, 23, 24, 37, 19) pour les réactions d'isomérisation fait intervenir à la fois le métal et le support.

Ce mécanisme suppose six étapes :

1 - Déshydrogénation de l'hydrocarbure pour donner une oléfine, sur un site métallique

2 - Migration de l'oléfine jusqu'à un site acide

3 - Addition d'un proton à l'oléfine et formation d'un ion carbonium sur le site acide

4 - Isomérisation de l'ion par réarrangement du squelette carboné. Cette étape étant l'étape lente de la réaction

5 - Désorption et migration de la nouvelle oléfine jusqu'à un site métallique

6 - Deux possibilités :

a - Déshydrogénation de l'oléfine pour donner un aromatique

b - Hydrogénation de l'oléfine pour donner un aliphatique.

Dans un tel mécanisme, un rôle très mineur est laissé au métal.

Or :

1 - Des réactions d'isomérisation sont obtenues à des températures beaucoup plus basses que celles auxquelles elles sont étudiées habituellement : sur platine-alumine on observe l'isomérisation des hexanes dès 280°, c'est à dire dans les mêmes conditions que l'hydrogénolyse des hydrocarbures cycliques (38, 14, 15, 5, 6).

2 - ANDERSON et BAKER (1) ont étudié les réactions d'isomérisation de divers hydrocarbures sur films métalliques évaporés, et observent ces réactions dès 280° sur film de platine.

Un mécanisme d'isomérisation se produisant sur le métal est par conséquent probable et il est possible qu'à ces températures (300°) le rôle joué par le métal devienne plus important que celui qu'il joue dans les catalyseurs bifonctionnels.

Une étude préliminaire récente de l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et de l'isomérisation des hexanes faite par MAIRE et GAULT (22) sur différents catalyseurs platine sur supports avait montré la similitude des deux réactions. Notamment, par des expériences effectuées à temps de contact égal, ils obtenaient des distributions d'isomérisations et d'hydrogénolyse identiques ce qui semblait suggérer l'existence d'un intermédiaire commun pour les deux réactions.

D'autre part les distributions d'isomérisation sont très différentes suivant la concentration du platine sur l'alumine, et ces différences sont les mêmes que celles qui ont été observées par GAULT et GERMAIN (6 , 7) dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane. Ces auteurs avaient montré que sur des catalyseurs platine-alumine très concentrés en platine on obtenait une prédominance d'isohexanes alors que sur catalyseurs très dispersés (moins de 1 %) le n-hexane est aussi abondant que les iso-hexanes. Ceci avait été interprété par une dispersion variable du platine sur le support. D'autres auteurs (35, 28) avaient été amenés, par la suite, à envisager cette dispersion pour expliquer leurs résultats.

But de notre étude.

Nous nous proposons, dans notre travail, de démontrer pour un catalyseur donné, le platine-alumine à 0,2 % de platine, l'existence d'un intermédiaire commun pour les réactions d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et d'isomérisation du méthyl-2 pentane, du méthyl-3 pentane et du n-hexane.

Nous chercherons pour cela à déterminer les distributions initiales des deux réactions sur ce catalyseur.

Puis nous chercherons à déterminer le rôle joué par l'alumine dans ces réactions.

Enfin, dans une seconde partie, nous chercherons à étendre aux heptanes le mécanisme mis en évidence dans l'isomérisation des hexanes.

PREMIERE PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE L'ISOMERISATION DES HEXANES SUR PLATINE-ALUMINE

I - PARTIE EXPERIMENTALE.

A - Appareillage et techniques.

La technique adoptée est celle du microréacteur connecté à la chromatographie en phase gaz (20).

L'hydrogène utilisé pour les réactions, qui sert en même temps de gaz éluant est purifié dans un four contenant du Platine sur Alumine à 10 % de Platine à 300°, puis dans des pièges à air liquide.

Le microréacteur comprend essentiellement un tube de pyrex de 4 mm de diamètre et de 15 cm de long. Il contient des quantités de catalyseur que l'on peut faire varier de 0,2 à 2,8 g. On y introduit 4 microlitres de produit à travers une capsule en caoutchouc à l'aide d'une microseringue calibrée .

La pression d'hydrogène dans le réacteur est très voisine de la pression atmosphérique.

Chromatographie.

Les produits formés sont analysés à la sortie du microréacteur par chromatographie en phase gaz. L'entrée de la colonne est à pression ordinaire ; la pression à la sortie est de 16 à 40 cm de mercure. Une vanne à aiguille nous permet de modifier le débit.

La colonne utilisée a 5 mm de diamètre et 5 mètres de long.

La phase stationnaire (environ 20 %) est de la silicone Elastomer 30 S.E, supportée par de la brique réfractaire tamisée à 40-50 meshs. L'imprégnation de la silicone en solution méthanolique est faite très lentement sur un adsorbant soigneusement desséché. Le solvant est ensuite évaporé sous vide.

Cette colonne permet de séparer les carbures selon leur point d'ébullition. Une température de colonne de 20° permet une séparation complète des isohexanes et du méthylcyclopentane.

La détection est faite au moyen d'un catharomètre dont les deux résistances sont insérées dans un pont de Wheastone. Les signaux de deséquilibre du pont sont enregistrés sur un potentiomètre enregistreur Philips ou Meci.

Dosages préliminaires :

Une première série d'étalonnages faite sur 17 mélanges étalons des 4 hydrocarbures étudiés nous permet de conclure :

1°) que les conductivités thermiques des 3 aliphatiques : méthyl-2, méthyl-3 pentane et n-hexane sont égales ; la conductivité du méthylcyclopentane est 1,08 fois plus forte que celle des aliphatiques.

2°) que l'erreur relative sur la mesure de l'aire d'un pic est de 2,5 %.

Une seconde série d'expériences est faite pour étudier la reproductibilité des analyses.

Un même mélange des quatre hydrocarbures est analysé six fois par fraction de 3 microlitres avec des valeurs différentes de la température de colonne et de l'intensité du courant dans le catharomètre. Nous formons alors les rapports ci-dessous et nous donnons pour chacun d'eux l'incertitude relevée :

$$R_1 = \frac{\text{méthyl-2 pentane}}{\text{méthyl-3 pentane}} \quad ; \quad R_2 = \frac{\text{méthyl-3 pentane}}{\text{n-hexane}} \quad ; \quad R_3 = \frac{\text{méthyl-2 pentane}}{\text{méthylcyclopentane}}$$

$$\frac{\Delta R_1}{R_1} = \pm\ 2\ \% \qquad \frac{\Delta R_2}{R_2} = \pm\ 1{,}5\ \% \qquad \frac{\Delta R_3}{R_3} = 3\ \%$$

Technique des différents temps de contact.

La conversion sur un même catalyseur à une température donnée dépend essentiellement de 2 facteurs :

1°) Du débit

2°) De la quantité de catalyseur.

Nous avons d'abord cherché à modifier le débit. Pour cela nous montons une dérivation munie d'une vanne dans un circuit en parallèle avec le micro-réacteur. Sur les dix essais effectués avec différentes ouvertures de la vanne, six nous donnent une conversion identique et trop grande, trois des conversions moyennes et un, une conversion nulle. De plus, il est impossible d'obtenir une reproductibilité quant à l'ouverture de la vanne. Nous rejetons ce système.

Nous montons alors en parallèle avec le microréacteur, une série de tubes contenant différentes quantités d'alumine, de silice ou de ponce. Là aussi la reproductibilité est difficile à obtenir et de plus, le fait d'avoir un "by-pass" dans le circuit provoque de nombreuses fluctuations de débit, d'où une mauvaise ligne de base pour les enregistrements.

En collaboration avec D. CORNET, pour qui se posait le même problème, nous avons décidé de faire varier la quantité de catalyseur. Pour cela, nous avons fait construire un multi-réacteur à 5 voies, chacune d'elles étant remplie d'une quantité différente de catalyseur. Les tubes sont mis tour à tour en circuit. D'où une première série de 5 temps de contact que l'on peut compléter en ouvrant 2 tubes à la fois pour diminuer le débit et augmenter la conversion.

Avec 2 remplissages complets nous pouvons ainsi obtenir pour l'hydrogénolyse et l'isomérisation des conversions variant de 90 à 4 %, valeur en dessous de laquelle on ne peut espérer avoir des dosages précis avec un catharomètre.

B - Produits.

La plupart des produits utilisés dans notre étude seront préparés par synthèse magnesienne à partir des cétones correspondantes. L'alcool obtenu est déshydraté en éthylénique et, après distillation celui-ci est hydrogéné en solution d'alcool méthylique en présence de Nickel de Raney dans un autoclave de 500 cm^3 sous 100 atm. d'hydrogène à environ 80°.

L'hydrocarbure saturé obtenu est ensuite soigneusement distillé puis, lorsque cela s'avère nécessaire, purifié par chromatographie de gaz.

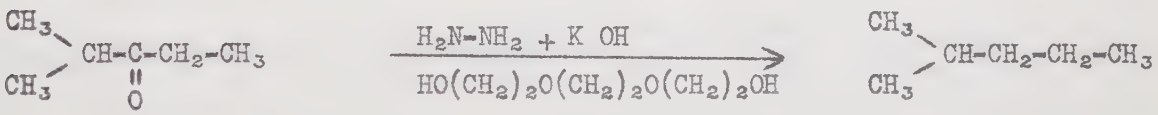
Nous avons résumé ces différentes synthèses dans le tableau I.

Tableau I

Synthèse magnésienne des hydrocarbures.

Cétone	Magnésien	Alcool	Ethylénique	Saturé
	CH_3MgBr			
	C_2H_5MgBr			

Le méthyl-2 pentane est préparé par la réduction de Wolf Kishner de la méthyl-2 pentanone-3 suivant la modification de Huang-Minlon



Le n-hexane du commerce a été purifié par chromatographie préparative en phase gaz avec un rendement dépassant 50 % ; l'impureté principale est le méthylcyclopentane.

C - Catalyseurs.

Les catalyseurs utilisés ont été préparés selon IPATIEFF (27) par évaporation très lente d'une solution aqueuse d'acide chloroplatinique sur Alumine Woelm.

La réduction de l'acide chloroplatinique sur support d'alumine est effectuée sous courant d'hydrogène purifié, dans un four, pendant 48 heures, sans jamais dépasser 200°C, température à partir de laquelle le catalyseur se modifie.

Nous préparons ainsi 30 à 50 g de catalyseur à la fois.

D - Estimation des temps de contact sur le catalyseur.

Les temps de contact sur un catalyseur poreux dépendent d'une part du débit gazeux, d'autre part, et surtout, des propriétés adsorbantes du catalyseur. Dans le cas des catalyseurs supportés sur Alumine, Silice, Ponce, les propriétés adsorbantes du support sont déterminantes.

Nous comparerons donc, pour un même débit gazeux, les temps de contact d'un composé sur divers catalyseurs platine sur supports, en déterminant les temps de rétention chromatographiques du composé sur des colonnes remplies de ces différents supports.

Les colonnes de Silice, Alumine, Ponce utilisées ont 1 mètre 20 de long, 4 mm de diamètre et contiennent 15 à 20 g de support. Elles sont insérées dans le circuit de chromatographie à la place des colonnes habituelles. Les temps de rétention pour divers composés, seront mesurés à différentes températures et portés dans les tableaux 2 à 4. Ils sont donnés en minutes, secondes.

Tableau II

Temps de rétention sur alumine.

Composé \ Température	100°	155°	200°
Air	0,40		
n-hexane	41,20		
Méthyl-2 pentane	33,0		
Méthyl-3 pentane	33,0		
Méthylcyclopentane	29,30	10,53	
Cyclohexane	29,15	10,30	
Méthyl-1 cyclopentène	60,0	18,45	9,0
Benzène	>90,0	45,30	

Tableau III

Temps de rétention sur silice.

Composé \ Température	110°	150°	200°
n-Hexane		29,37	
Méthyl-2 pentane		22,52	
Méthyl-3 pentane	73,0	22,52	
Méthylcyclopentane	73,0	19,30(à 165°)	10,52
Cyclohexane			11,15
Méthyl-1 cyclopentène		46;30(à 165°)	21,22
Benzène			42,0

Tableau IV

Temps de rétention sur ponce.

Composé \ Température	60°	100°	150°
Air	2,32	2,32	2,40
n-Hexane	2,51	2,45	2,39
Méthylcyclopentane		2,50	2,40
Cyclohexane	3,0	2,52	2,40
Méthylcylopentène	3,0	2,45	2,42
Benzène	3,15	2,55	2,47
Méthyl-2 cyclopentanone	8,0		5,12
Méthyl-2 cyclopentanol	12,0		6,44
Epoxypropane		2,52	3,37

Les temps de rétention portés dans les tableaux sont les temps de rétention apparents. Nous définirons le temps de rétention réel comme la différence entre le temps de rétention apparent d'un composé donné et celui de l'air dans les mêmes conditions. Cette définition suppose que l'air n'est pas adsorbé.

On constate que :

1 - La silice et l'Alumine adsorbent très fortement les composés alors que la ponce les retient très peu, en particulier à 150° où les temps de rétention réels des hydrocarbures sont très petits.

2 - Les temps de rétention diminuent quand augmente la température. Ceci montre que l'adsorbtion physique joue un rôle important pour définir les temps de contact.

Les temps de rétention sur la ponce et sur l'alumine peuvent être comparés plus aisément à 75°. A cette température les temps de rétention sur l'alumine ne sont pas trop grands et les différences des temps de rétention sur la ponce sont nettement supérieurs aux erreurs expérimentales.

Les résultats comparatifs sont donnés dans le tableau V. Nous indiquerons en outre la largeur D en mm du pic à mi-hauteur car cette donnée est une des caractéristiques de la traine de désorption.

Tableau V

Comparaison des temps de rétention sur Alumine et Ponce à 75°.

	Alumine à 75°		Ponce à 75°		Rapport $\frac{\tau r_1}{\tau r_2}$
	τa_1	D mm	τa_2	D mm	
Air	0,40	1	2,25	3	
Méthylcyclopentane	34,48	13	2,55	4	70
Cyclohexane	36,30	11,5	3,1	4,5	60
n-Hexane	52,50	23	2,50	3,8	125
Méthyl-1 cyclopentène	81,30	32	3,5	5	120

Les temps de rétention sont en minutes, secondes.

τa : temps de rétention apparent ; τr : temps de rétention réel.

En conclusion, l'étude effectuée montre qu'il faut tenir compte des différences très nettes des propriétés d'adsorption des supports quand on cherche à interpréter la différence apparente du comportement catalytique d'un même métal sur divers supports.

De plus, il apparaît que l'utilisation de l'alumine et de la silice comme support de la phase stationnaire en chromatographie devrait permettre un classement par fonction des composés chromatographiés.

Nous allons donc chercher maintenant s'il est possible, en combinant les propriétés de la phase stationnaire et de l'adsorbant, de faciliter nos analyses chromatographiques.

E - Essai de modification du support du substrat en chromatographie Gaz-Liquide.

Nous remplaçons les petites colonnes précédentes par des colonnes identiques contenant successivement de l'alumine et de la silice imprégnées de silicone (substrat neutre) ou de diglycérol (substrat polaire) à 2 et à 20 %.

Les résultats sont portés dans les tableaux VI et VII.

On peut noter que, quelle que soit la température :

1 - pour une même colonne, le classement des corps chromatographiés est déterminé par leur fonction chimique

2 - pour un même composé le temps de rétention décroît quand le pourcentage de substrat croît

3 - pour un même corps et un même pourcentage de substrat, le temps de rétention ne dépend pas du caractère polaire ou non polaire de celui-ci

4 - dans tous les cas la classification par fonction reste prédominante ; si l'on compare ces résultats avec ceux d'une colonne classique (brique-silicone 20 %) on constate que les colonnes d'alumine ou de silice :

a - retardent les éthyléniques et les aromatiques par rapport aux carbures saturés

Tableau VI

Temps de rétention sur alumine imprégnée

Substrat / Corps	Pure			2 % Silicone		2 % Diglycérol		20 % Silicone				20 % Diglycérol			
n-hexane	100°	150°	200°	105°		108°						65°			
	41,20			30,50		30,30						9,45			
Méthyl-3 pentane	100°														
	33,0														
Méthylcyclo-pentane	100°	155°		105°	158°	108°	155°	53°	75°	100°	155°	45°	65°	100°	155°
	29,30	10,53		25,8	8,26	29,35	8,15	7,53	4,43	2,37	1,7	14,15	9,0	6,0	1,52
Cyclohexane	100°	155°			158°		155°	50°	75°	100°	154°		70°	100°	155°
	29,15	10,30			7,53		9,0	10,7	5,14	2,37	1,18		8,0	4,30	3,33
Méthyl-1 cyclo-pentène	100°	155°	200°	108°	158°	108°	155°	53°	75°	100°	155°	45°	65°	100°	155°
	60,0	18,45	9,0	50,0	12,25	50,40	10,53	10,7	5,24	3,0	1,7	17,42	10,32	6,34	1,52
Benzène	100°	150°			158°		155°	50°	75°	100°	154°		70°	100°	155°
	90,0	45,30			28,35		30,45	11,37	6,34	3,35	1,18		15,23	7,30	5,37

Tableau VII

Temps de rétention sur silice imprégnée.

corps \ substrat	Pure			2 % Silicone		2 % Diglycérol		
n-Hexane	110°	150°	200°	166°	206°	100°	159°	200°
		29,37					15,23	
Méthyl-3 pentane	110°	150°						
	73,0	22,52					15,23	
Méthylcyclopentane	110°	162°	200°			110°	158°	205°
	73,0	19,30	10,52	14,18	7,50	38,15	14,15	6,22
Cyclohexane			200°				152°	206°
			11,15		8,15		14,4	6,45
Méthyl-1 cyclopentène		165°	200°			110°	158°	205°
		46,30	21,22	36,56	15,45	91,0	27,20	10,7
Benzène			200°				152°	206°
			42,0		29,45		47,43	19,10

b - retardent les paraffines par rapport aux iso paraffines et aux cyclaniques (il y a en particulier inversion des temps de rétention du méthylcyclopentane et du n-hexane par rapport à la colonne brique-silicone)

c - ne séparent pas les cyclaniques des isoparaffines à des températures donnant des temps de rétention et une largeur de pics raisonnables.

Toutefois le fait d'ajouter un substrat sur de l'alumine ou de la silice diminue très notablement leurs propriétés adsorbantes pour les hydrocarbures envisagés et cela aussi bien avec un substrat polaire (Diglycérol) que neutre (Silicone).

II - RESULTATS ET INTERPRETATION.

L'hydrogénolyse du méthylcyclopentane donne essentiellement le n-hexane (I), le méthyl-2 pentane (II) et le méthyl-3 pentane (III) comme produits de réaction :

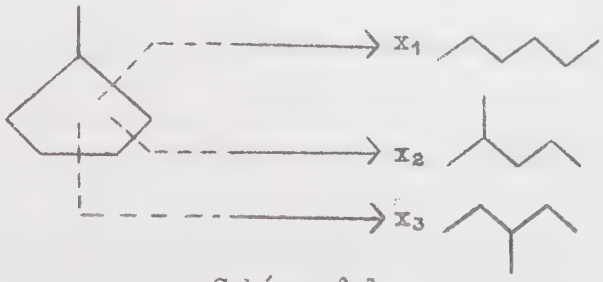


Schéma n° 1

De même, l'isomérisation de l'un des hexanes I , II ou III conduit essentiellement aux deux autres hexanes, et au méthylcyclopentane ; le méthyl-2 pentane et le n-hexane sont obtenus à partir du méthyl-3 pentane, le méthyl-3 pentane et le n-hexane à partir du méthyl-2 pentane, le méthyl-2 pentane et le méthyl-3 pentane à partir du n-hexane.

Soient x_1, x_2, x_3 les concentrations des trois hexanes I , II et III : et x_4 la concentration du méthylcyclopentane.

- Dans l'hydrogénolyse les distributions seront définies par les rapports :

$$R_1 = \frac{x_2}{x_3} \qquad R_2 = \frac{x_3}{x_1} \qquad R_3 = \frac{x_2}{x_1}$$

- Dans l'isomérisation de I , de II et de III on envisagera respectivement les rapports :

$$R'_1 = \frac{x_2}{x_3} \qquad R'_2 = \frac{x_3}{x_1} \qquad R'_3 = \frac{x_2}{x_1}$$

La conversion du méthylcyclopentane dans l'hydrogénolyse sera définie par :

$$\rho = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{x_1 + x_2 + x_3 + x_4}$$

La conversion du n-hexane dans l'isomérisation sera définie soit par :

$$\rho' = \frac{x_2 + x_3 + x_4}{\Sigma x_i}$$ (isomérisation sur platine-alumine à concentration de platine égale et supérieure à 1 %)

$$\rho = \frac{x_2 + x_3}{x_1 + x_2 + x_3}$$ (isomérisation sur platine-alumine à concentration de platine inférieure à 1 %)

La conversion des iso-hexanes est définie de manière similaire.

Une dernière conversion $\rho'' = \frac{x_4}{\Sigma x_i}$ définit le pourcentage de méthylcyclopentane formé à partir des hexanes dans l'isomérisation.

A - Comparaison des distributions des produits de l'isomérisation des hexanes et de l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane obtenus pour un même temps de contact.

Dans une première série d'expériences nous comparerons les distributions d'hydrogénolyse et d'isomérisation pour un même temps de contact.

Il suffit pour cela d'utiliser le même microréacteur pour étudier les deux réactions. Nous avons en effet montré dans la partie expérimentale que les temps de rétention pour une même quantité d'alumine pure ou d'alumine imprégnée étaient rigoureusement les mêmes pour le méthylcyclopentane et les iso-hexanes et très voisins pour le n-hexane aux températures où se produisent les réactions.

Cette étude a déjà été entreprise par MAIRE et GAULT avec le Platine-Alumine à 1 % de platine et d'autres catalyseurs sur supports; nous nous sommes donc bornés à vérifier les résultats obtenus dans le cas d'un catalyseur Platine-Alumine à 10 % de Platine entre 280 et 360°C.

Chaque groupe d'expériences est représenté dans un diagramme XOY par trois points figuratifs ayant pour abscisses R'_1, R'_2, R'_3 et pour ordonnées R_1, R_2, R_3 respectivement (figure 1).

Les points s'alignent sensiblement sur la bissectrice. L'alignement est toutefois moins net qu'avec les autres catalyseurs : alors que R_1 est toujours égal à R'_1, R_2 et R'_2 d'une part, R_3 et R'_3 d'autre part, diffèrent sensiblement (10 à 20 %).

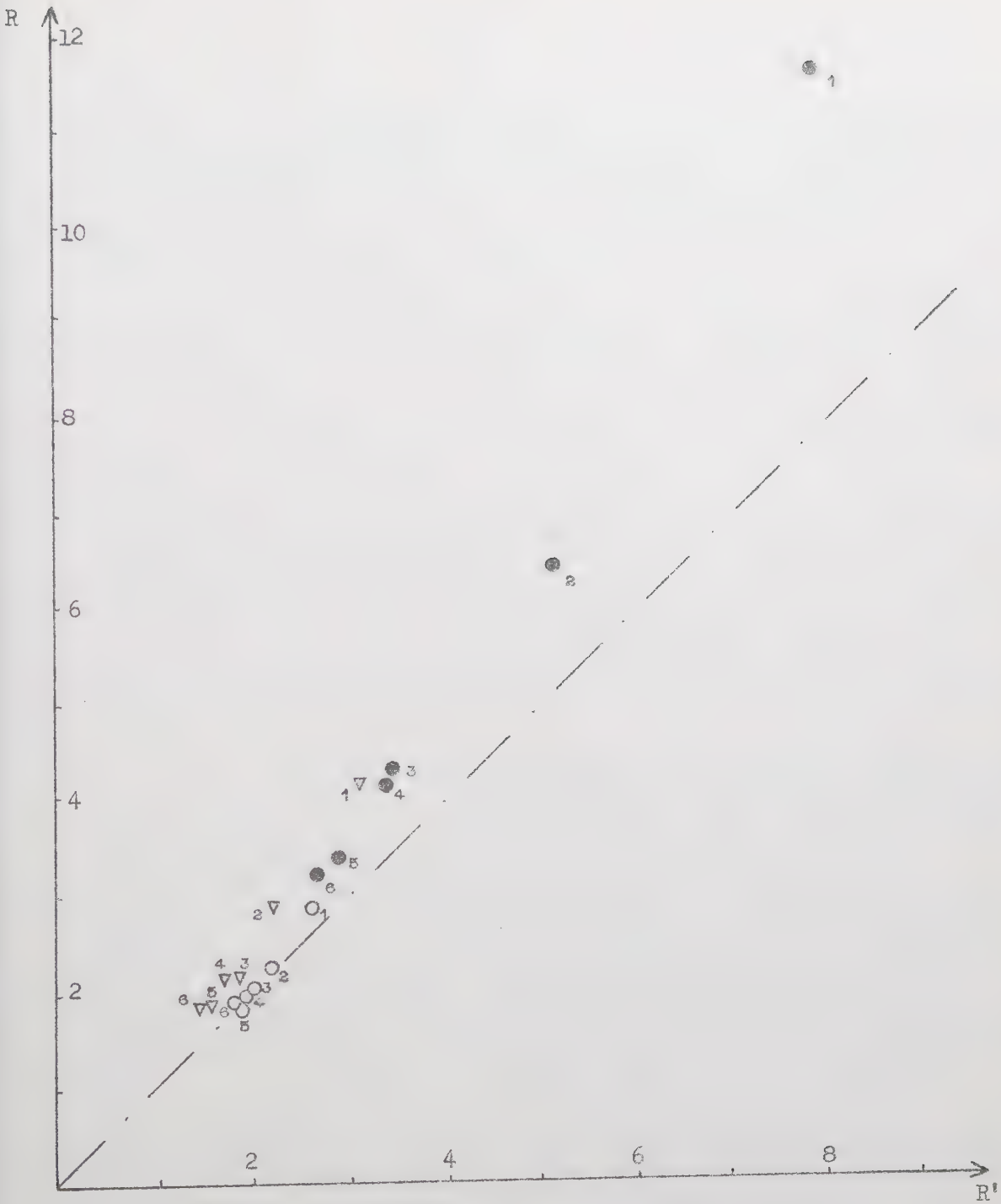


Fig. 1 - Distributions d'hydrogénolyse (R) et d'isomérisations (R') pour un même temps de contact - Platine-Alumine 10 % Pt :
1 = 286° ; 2 = 300° ; 3 = 323° ; 4 = 338° ; 5 = 348° ; 6 = 360°.
o R_1 ; ▽ R_2 ; ● R_3

B - Etude comparée de l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et de l'isomérisation des hexanes sur Platine-Alumine à 1 % de Platine.

En plus des hexanes formés, que nous avons déjà décrits, nous observons, dans les deux réactions, la présence de :

- diméthyl-2,3 butane dont le pourcentage, variable, ne dépasse pas 1 à 2 % des produits formés, aux températures où sont faites les expériences (240°C à 325°C).

- de benzène, quand la température dépasse 300°C, dont le pourcentage est lui aussi très faible.

- de produits de cracking extensif : méthane, éthane, propane, iso- et n-butane, iso- et n-pentane, dont le pourcentage total , presque nul à 240°C, augmente avec la température pour atteindre 10 à 15 % des produits de la réaction à 300°C. Il augmente de même avec le taux de conversion.

- enfin, la déhydrocyclisation en méthylcyclopentane accompagne toujours les réactions d'isomérisation.

1 - Comparaison des distributions initiales des produits obtenus.

Dans cette partie nous nous attacherons à comparer les distributions initiales d'hydrogénolyse et d'isomérisations.

Les rapports des hexanes formés à la même température dans l'isomérisation (R'_1, R'_2, R'_3) et dans l'hydrogénolyse (R_1, R_2, R_3) ont été portés en fonction de la conversion ρ'. Ainsi la figure 2 donne les rapports R_2 et R'_2 à 280° en fonction de la conversion. L'extrapolation à conversion nulle permet de déterminer les rapports initiaux, qui sont reportés dans le tableau VIII.

Lorsque l'extrapolation s'avère imprécise, nous préférons donner le rapport correspondant à la plus petite conversion obtenue ; dans ce cas celle-ci est indiquée entre parenthèses à côté du rapport.

Tableau VIII

Distributions sur platine-alumine à 1 % de platine.

Température / Rapport	265°	280°
R_1	2,06 ± 0,06	2,10 ± 0,05
R'_1	2,2 (20 %)	2,10 ± 0,05
R_2	0,95 ± 0,05	0,75 ± 0,1
R'_2	0,90 (4 %)	0,75 ± 0,1
R_3	1,94 ± 0,08	1,60 ± 0,1
R'_3		1,66 (30 %)

Ce tableau montre que les distributions initiales des produits de l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et de l'isomérisation des hexanes non cycliques sont très voisines.

2 - Pourcentage de méthylcyclopentane formé dans l'isomérisation des hexanes.

Les quantités formées sont faibles et leurs déterminations restent donc approximatives. Néanmoins il semble que la concentration de méthylcyclopentane augmente avec la conversion et dépende peu, pour une conversion donnée, de la température et de l'aliphatique de départ (figure 3).

3 - Evolution du catalyseur à 1 % de platine sur alumine.

La modification de ce catalyseur est très rapide aux températures où nous effectuons nos expériences.

Cela explique qu'au cours d'une série d'expériences on observe des différences dans les rapports (R_1,R_2, R_3) qui dépassent les marges d'erreur expérimentale.

Ainsi, par exemple, avec un catalyseur porté pendant 10 heures à 295°C nous obtenons dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane à 280°C les rapports :

$R_1 = 2,37$ $R_2 = 0,54$ $R_3 = 1,30$

Fig. 2 - Rapports R_2 et R'_2 en fonction de la conversion :
Platine-Alumine 1 % Pt à 280°.

o Hydrogénolyse du méthylcyclopentane ; + isom.du méthyl-2 pentane.

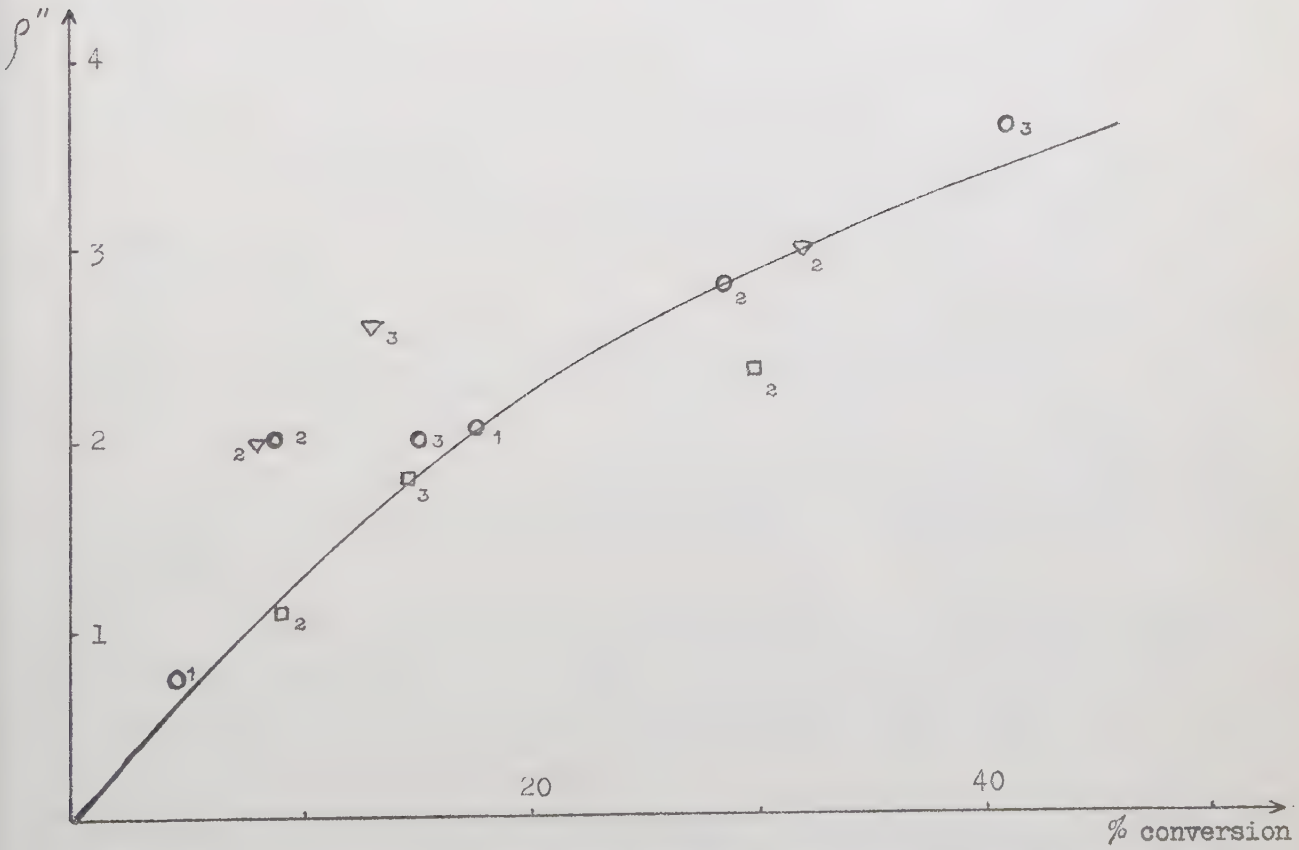


Fig. 3 - Pourcentage de méthylcyclopentane formé dans l'isomérisation des hexanes : Platine-Alumine 1 % Pt :

1 = 265° ; 2 = 280° ; 3 = 295°.

o Isom. du méthyl-2 pentane ; ▽ Isom. du méthyl-3 pentane ;
□ Isom. du n-hexane.

pour une conversion de 43 %, au lieu de

$R_1 \simeq 2,0$ $R_2 \simeq 0,9$ $R_3 \simeq 1,8$

pour la même conversion, avant le traitement thermique.

Il est possible d'accélérer cette évolution déjà constatée antérieurement (8) en augmentant la température du traitement thermique.

Après un traitement à 400°C pendant 48 heures, on constate que le catalyseur n'évolue plus : deux hydrogénolyses A et B faites dans les mêmes conditions à 10 heures d'intervalle, pendant lesquelles le catalyseur est resté à 360°, donnent les mêmes distributions :

Hydrogénolyse A : $R_1 = 1,74$; $R_2 = 1,45$; $R_3 = 0,83$; conversion 60 %
Hydrogénolyse B : $R_1 = 1,79$; $R_2 = 1,39$; $R_3 = 0,78$; conversion 57,3 %.

Le catalyseur traité thermiquement a une activité considérablement réduite ; pour une quantité donnée de catalyseur il est en effet nécessaire, après traitement thermique, d'élever la température de réaction de 60°C pour obtenir la même conversion qu'avant le traitement.

Les réactions seront donc étudiées à 360°C au lieu de 300°C.

A cette température, en plus des hexanes déjà décrits, on observe la formation de benzène. Son pourcentage dans les produits de la réaction varie entre 2 et 11 %.

L'extrapolation des courbes $R = f(\text{conversion})$ obtenues dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane, nous donne les rapports initiaux :

$R_1 = 1,82 \pm 0,03$ $R_2 = 0,7 \pm 0,03$ $R_3 = 1,28 \pm 0,04$.

Ces rapports sont voisins de ceux obtenus sur des catalyseurs à faible concentration de platine sur alumine (voir suite sur platine-alumine à 0,2 % de platine).

La pente des courbes $R = f(\text{conversion})$ est très faible (1,7 à 2,5 fois plus petite que dans les expériences à 280° avec le catalyseur non traité). Ceci montre que l'isomérisation a été sélectivement empoisonnée.

C - Etude comparée de l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et de l'isomérisation des hexanes sur Platine-Alumine à 0,2 % de Platine.

La comparaison des distributions obtenues dans l'hydrogénolyse et l'isomérisation sera étudiée extensivement sur Platine-Alumine à 0,2 % de platine ; ce catalyseur ayant l'avantage de se modifier beaucoup moins que le Platine-Alumine à 1 % de Platine à des températures supérieures à 200°C (8).

Sur ce catalyseur, comme sur les autres catalyseurs Platine sur Alumine, les principaux produits obtenus dans les deux réactions sont les suivants :

- le n-hexane, le méthyl-2 et le méthyl-3 pentane, et le méthylcyclopentane,

- le diméthyl-2,3 butane dont la quantité ne dépasse pas 2 % du total des produits de la réaction,

- le benzène qui se forme par déhydrocyclisation lorsque la température dépasse 300° et dont le pourcentage est toujours faible (moins de 3 % des produits de réaction à 320°C),

- enfin les hydrocarbures provenant du cracking extensif : méthane, éthane, propane, iso- et n-butane, iso- et n-pentane. Leur pourcentage augmente avec la température et à la même température il croît avec la conversion.

1 - Etude de la distribution des hexanes à 300°.

Courbes R = f(conversion).

Les rapports R_1 et R'_1, R_2 et R'_2, R_3 et R'_3 sont représentés respectivement dans les figures 4-5-6 en fonction de la conversion ρ .

Les courbes obtenues sont différentes pour l'hydrogénolyse et pour l'isomérisation.

Les pentes beaucoup plus faibles des courbes de l'hydrogénolyse montrent que la vitesse de l'hydrogénolyse est nettement plus grande que la vitesse d'isomérisation.

Par contre les courbes tendent vers les mêmes limites :

a - Pour fortes conversions : on obtient alors des rapports très voisins des rapports thermodynamiques que l'on peut comparer à ceux donnés par F. ROSSINI (31)

Tableau IX

Distributions thermodynamiques des hexanes sur platine-alumine 0,2 % Pt 300°.

	R_1	R_2	R_3
Obtenus	1,58 ± 0,05	1,15 ± 0,04	1,79 ± 0,07
Donnés par ROSSINI	1,63	1,13	1,77

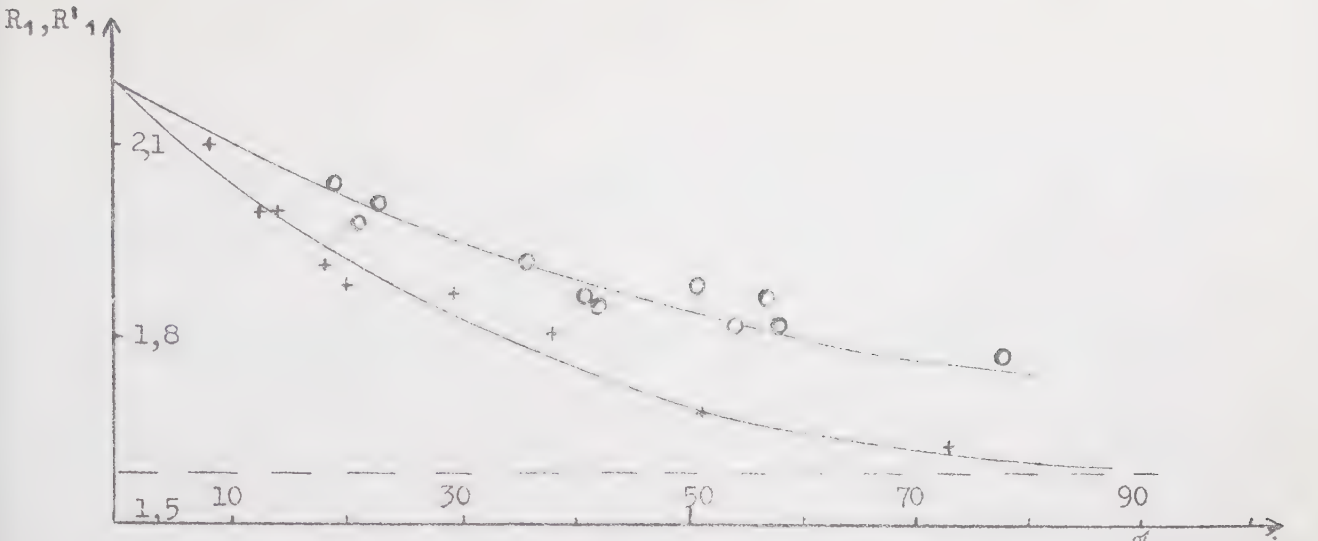


Fig. 4 -Rapports R_1 et R'_1 en fonction de la conversion.
Platine-Alumine 0,2 % de Pt 300°.
o Hydrogénolyse du méthylcyclopentane ; + Isom.du n-hexane.

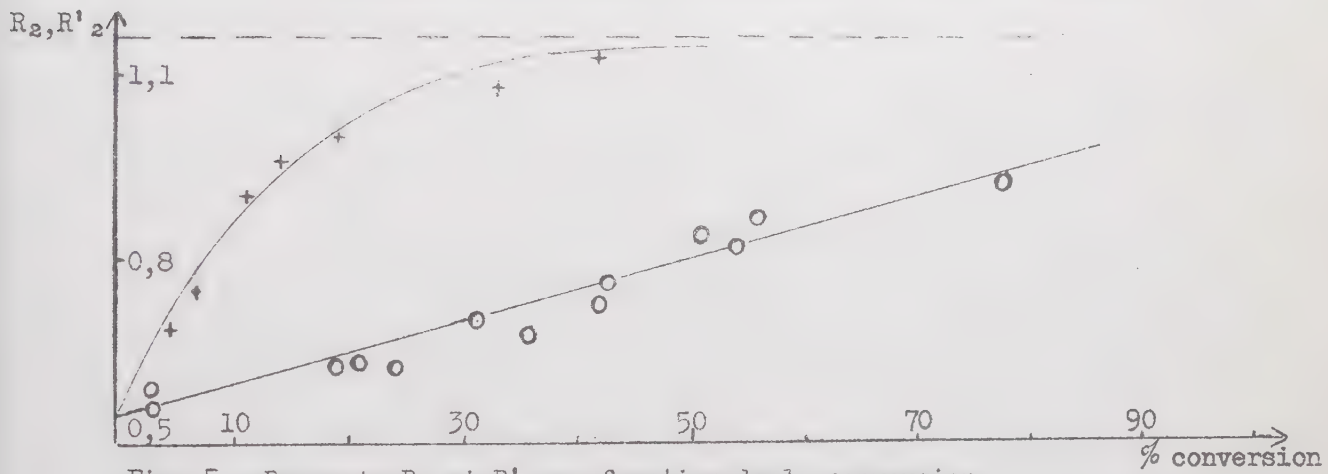


Fig. 5 - Rapports R_2 et R'_2 en fonction de la conversion.
Platine-Alumine 0,2 % de Pt 300°.
o Hydrogénolyse du méthylcyclopentane ; + Isom.du méthyl-2 pentane.

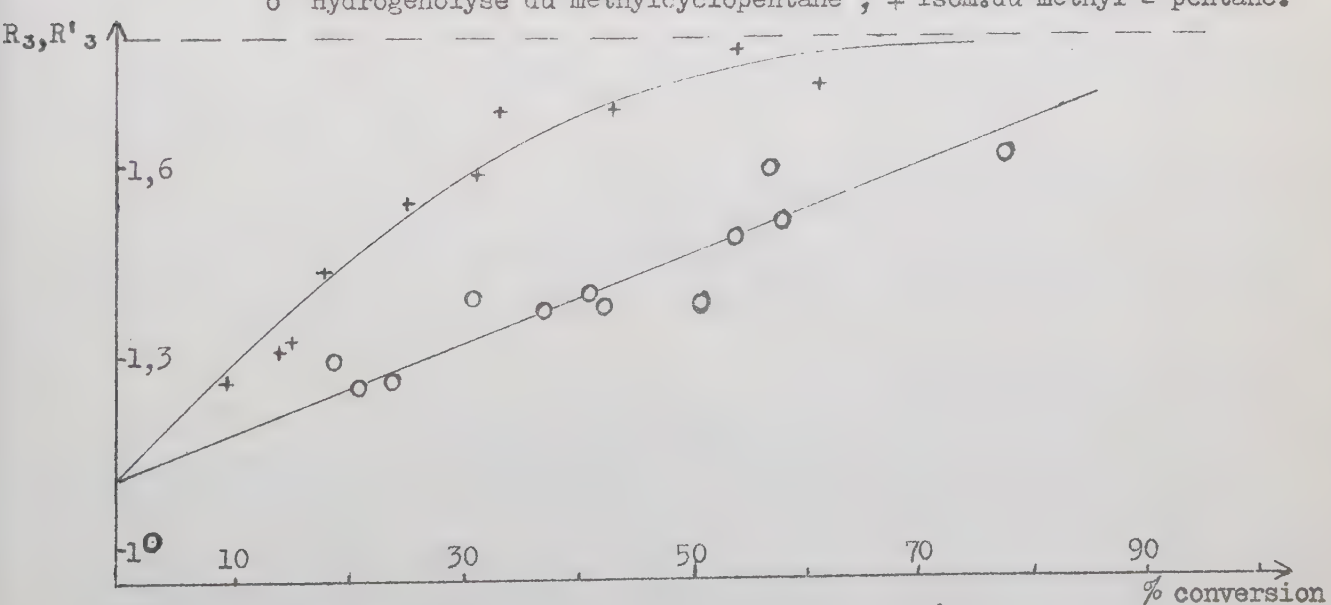


Fig. 6 - Rapports R_3 et R'_3 en fonction de la conversion.
Platine-Alumine 0,2 % de Pt 300°.
o Hydrogénolyse du méthylcyclopentane ; + Isom.du méthyl-3 pentane.

b - En extrapolant à conversion nulle ; on obtient alors les mêmes rapports initiaux pour l'hydrogénolyse et l'isomérisation :

Tableau X

Distributions initiales des hexènes sur platine-alumine 0,2 % Pt 300°.

Réactions \ R	R_1-R'_4	R_2-R'_2	R_3-R'_3
Hydrogénolyse	2,15 ± 0,1	0,57 ± 0,05	1,08 ± 0,1
Isomérisation	2,20 ± 0,05	0,55 ± 0,05	1,10 ± 0,05

Ces rapports initiaux sont très voisins de ceux que l'on peut prévoir en supposant une égale coupure des liaisons carbone-carbone du cycle.

Pourcentage de méthylcyclopentane formé dans l'isomérisation :

Si l'on représente le pourcentage (ρ") de méthylcyclopentane formé par déhydrocyclisation dans l'isomérisation des trois aliphatiques, en fonction de la conversion (fig. 7) nous obtenons une courbe qui passe par un maximum (6 %) pour un taux de conversion de 20 %.

Il est remarquable que sur 22 isomérisations, à partir du méthyl-2, du méthyl-3 pentane, ou du n-hexane, aucun des points ne se place vraiment très en dehors de la courbe moyenne que l'on a tracée, alors que le pic du méthylcyclopentane est en général petit et qu'en conséquence l'erreur sur sa mesure est grande (10 %).

2 - Variations de la composition du catalysat et de la pente des courbes R = f(conversion) avec la température.

Nous allons tenter d'étendre ces résultats dans une marge de température allant de 230° à 320°C.

a - Etude de la distribution à 320° dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et l'isomérisation du méthyl-2 pentane.

Les courbes R = f(conversion) sont données dans les figures 8a, b, c. On constate que les courbes R_2 et R'_2 (fig. 8b) ont la même allure qu'à 300°C et tendent vers une même limite à conversion nulle. Les rapports initiaux sont donnés dans le tableau XI.

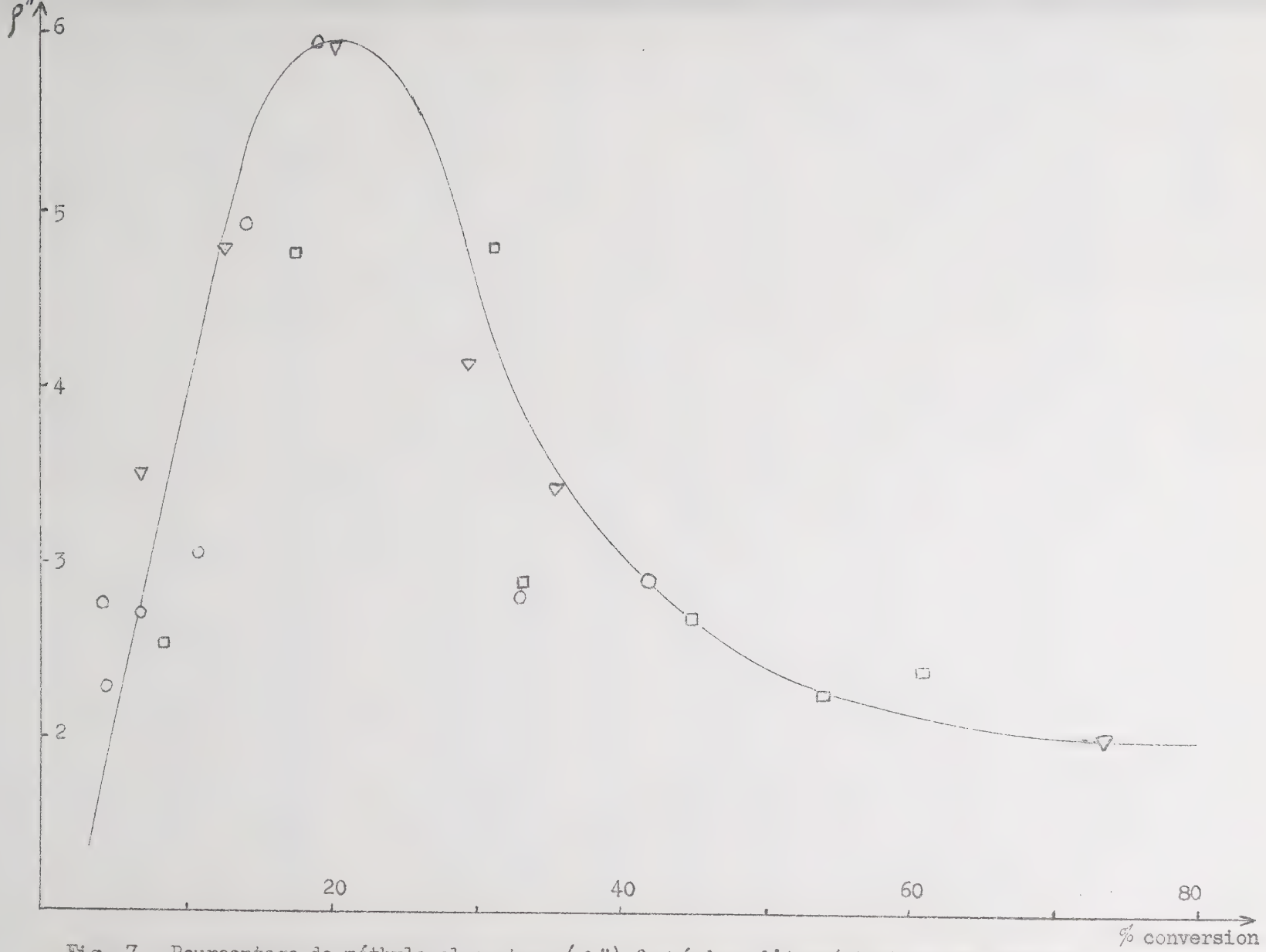


Fig. 7 - Pourcentage de méthylcyclopentane (ρ ") formé dans l'isomérisation des hexanes. Platine-Alumine 0,2 % de Pt. 300°.

o Isom. du méthyl-2 pentane ; □ Isom. du méthyl-3 pentane ; ▽ Isom. du n-hexane.

Les limites pour fortes conversions, qui tendent vers les valeurs thermodynamiques, sont très voisines de celles obtenues à 300°C.

Tableau XI

Distributions sur platine-alumine à 0,2 % de platine 320°.

R / Réactions	R_1-R'_1	R_2-R'_2	R_3-R'_3
Hydrogénolyse	2,17 ± 0,1	0,6 ± 0,05	1,14 ± 0,1
Isomérisation	1,85 (ρ = 30 %)	0,6 ± 0,15	

Le pourcentage de méthylcyclopentane formé dans l'isomérisation du méthyl-2 pentane passe par un maximum (9 %) pour une conversion de 20 %.

b - Résultats à températures inférieures ou égales à 280°.

Nous avons étudié :

- l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane à 260 et 230° à diverses conversions,
- l'isomérisation du n-hexane à 280° à diverses conversions.

Nous avons groupé dans le tableau XII les valeurs des rapports initiaux obtenus dans l'hydrogénolyse (R) et dans l'isomérisation (R') à diverses températures. Nous y avons ajouté quelques résultats à conversions non nulles.

Tableau XII

Distributions sur platine-alumine à 0,2 % de platine de 220° à 320°.

R / Température	R_1-R'_1	R_2-R'_2	R_3-R'_3
320°	R_1 = 2,17	R_2=R'_2 = 0,60	R_3 = 1,14
300°	R_1=R'_1 = 2,20	R_2=R'_2 = 0,55	R_3=R'_3 = 1,10
280°	R'_1 = 2,20		
260°	R_1 = 2,15	R_2 = 0,60	R_3 = 1,25 R'_3 = 1,28(4,5 %)
240°	R_1 = 1,96 (22 %)	R_2 = 0,68 (22 %)	R_3 = 1,28 (22 %)
230°	R_1 = 1,83	R_2 = 0,74	R_3 = 1,25
220°	R_1 = 1,74 (17 %)	R_2 = 0,74 (17 %)	R_3 = 1,29 (17 %)

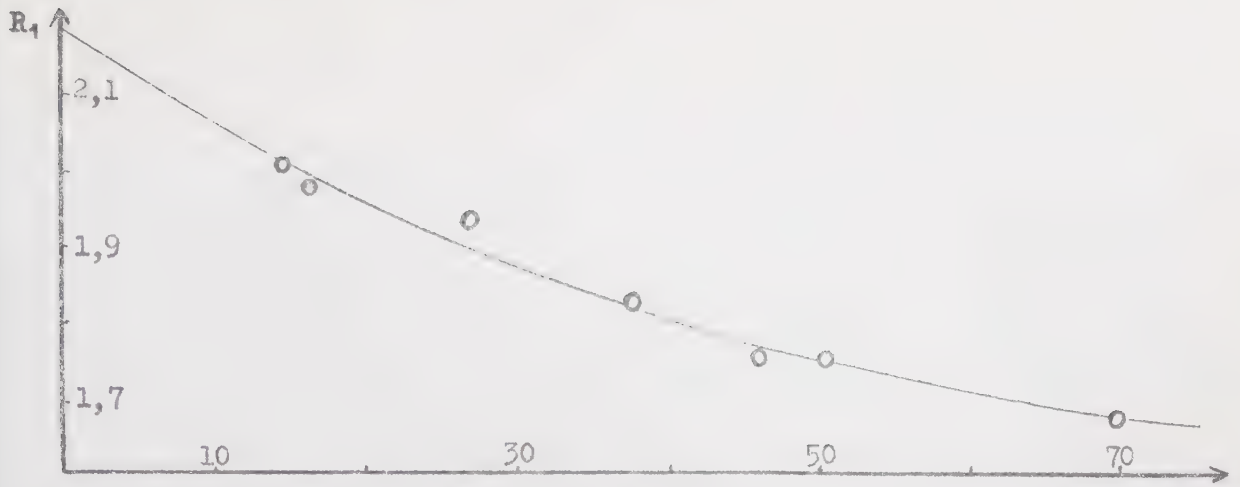


Fig. 8a - Rapport R_1 en fonction de la conversion.
Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320° ; o Hydrogénolyse du méthylcyclopentane.

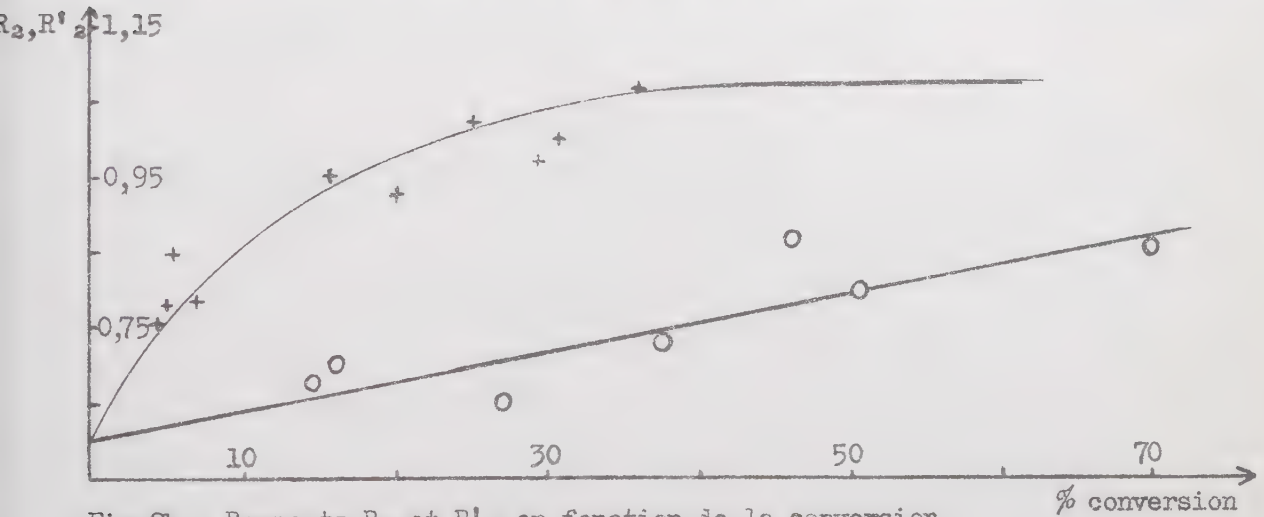


Fig.8b - Rapports R_2 et R'_2 en fonction de la conversion.
Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320°.
o Hydrogénolyse ; + Isom. du méthyl-2 pentane.

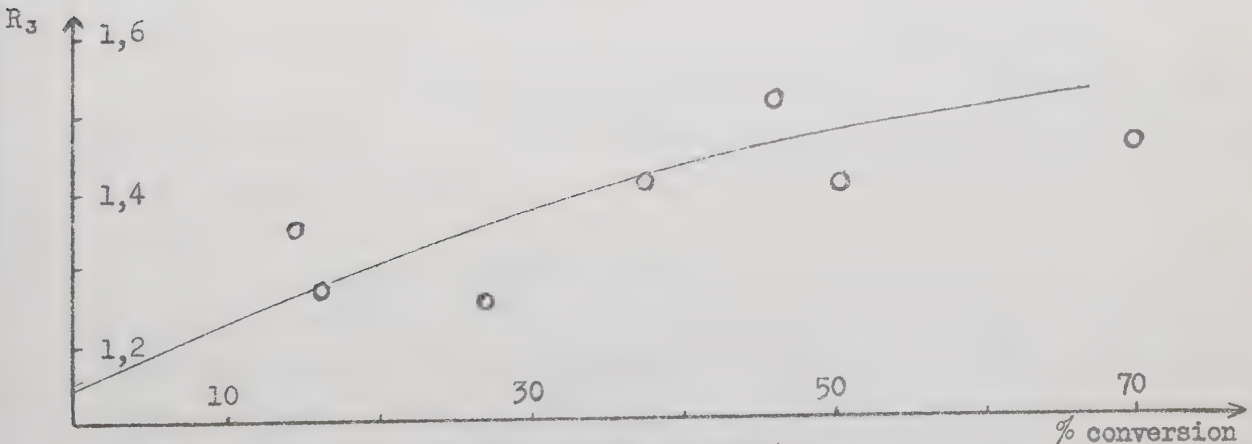


Fig. 8c - Rapport R_3 en fonction de la conversion.
Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320° ; o Hydrogénolyse du méthylcyclopentane.

On constate que la distribution ne varie pas de 320° à 280° et varie très peu en dessous de 280°C :

Le rapport R_1 diminue de 2,2 à 1,7 soit une variation de 23 %

Le rapport R_2 augmente de 0,55 à 0,74 soit une variation de 34 %

Le rapport R_3 augmente de 1,10 à 1,29 soit une variation de 17 %.

c - Variations des pentes des courbes $R_1 = f(\text{conversion})$ pour l'hydrogénolyse.

Les pentes des courbes $R_1 = f(\rho)$ obtenues dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane sont indiquées dans le tableau XIII.

Tableau XIII

Pentes des courbes $R_1 = f(\text{conversion})$ sur platine-alumine à 0,2 % de Pt.

Température	Pente de $R_1 = f(\rho)$
320°	$- 0,75.10^{-2}$
300°	$- 0,6.10^{-2}$
260°	$- 0,3.10^{-2}$
230°	$- 0,05.10^{-2}$

La diminution de la pente des courbes $R_1 = f(\rho)$ montre que l'isomérisation des hexanes provenant de l'ouverture du cycle pentanique diminue fortement avec la température et devient négligeable en dessous de 260°C.

En conséquence les distributions à conversions d'hydrogénolyse non nulles données dans le tableau XII (240 et 220°) doivent être très voisines des distributions initiales.

3 - Etude du cracking extensif.

Le cracking extensif, relativement important à 320, 300 et 280°C, décroît largement avec la température pour devenir nul à 220°C. Nous l'étudierons surtout à 300°C.

Les produits formés par cracking extensif représentent au plus 10 % du total des produits de la réaction. L'erreur sur la mesure des petits pics étant grande, nous nous bornerons exclusivement à l'étude du n-pentane et de l'iso-pentane qui sont les produits les plus importants du cracking extensif.

Nous donnons les résultats sous la forme de 3 séries de courbes :

1 - Les pourcentages de pentane (fig. 9) et d'iso-pentane (fig. 10) dans les hydrocarbures en C_5 et C_6 formés dans l'hydrogénolyse et l'isomérisation, en fonction de la conversion ρ .

2 - Le rapport (fig. 11) de la quantité de pentane à la quantité d'iso-pentane en fonction de la conversion.

On constate que :

1 - Les courbes donnant le pourcentage de n-pentane et d'iso-pentane en fonction de la conversion dans l'hydrogénolyse, semblent tangentes à l'axe des conversions, bien que des expériences à plus faibles conversions auraient été nécessaires pour préciser ce point.

Le pentane et l'isopentane semblent donc des produits secondaires de la réaction d'hydrogénolyse.

2 - Le n-pentane est un produit initial dans l'isomérisation des 3 aliphatiques, aussi bien le n-hexane que le méthyl-2 et le méthyl-3 pentane ; le n-hexane n'en donnant apparemment pas plus que les deux autres hexanes ramifiés.

3 - Les courbes donnant le pourcentage d'isopentane dans les réactions de contact du méthyl-2 et du méthyl-3 pentane montrent qu'il s'agit d'un produit initial.

Par contre,la courbe correspondante obtenue dans l'isomérisation du n-hexane ne permet pas de préciser s'il s'agit d'un produit primaire ou secondaire; l'iso-pentane se forme en tout cas beaucoup moins que le n-pentane, mais le rapport $\frac{\text{pentane}}{\text{iso-pentane}}$ ne tend pas vers une limite infinie à conversion nulle ; on peut donc en conclure qu'un peu d'isopentane se forme initialement à partir du n-hexane.

4 - Toutes les courbes donnant les pourcentages en fonction de la conversion ont une courbure vers le haut.

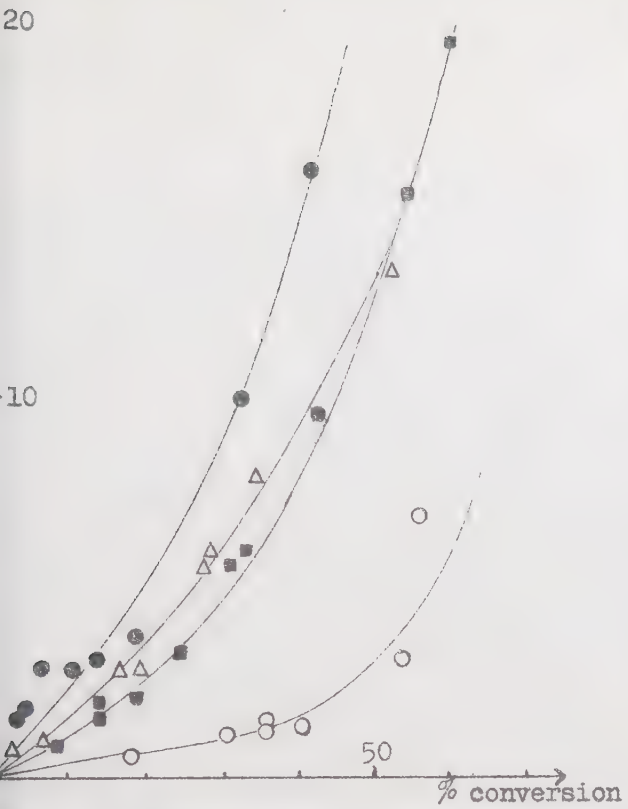


Fig. 9 - Pourcentage de n-pentane

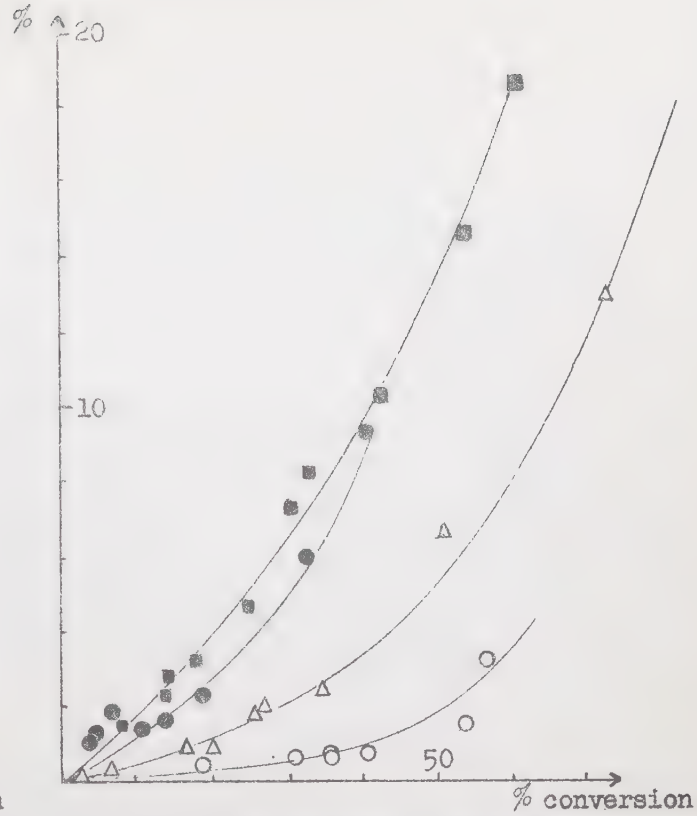


Fig. 10 - Pourcentage d'isopentane

Platine-Alumine 0,2 % de Pt 300°.

o Hydrogénolyse du méthylcyclopentane ; • Isom.du méthyl-2 pentane ;
▪ Isom. du méthyl-3 pentane ; △ Isom. du n-hexane.

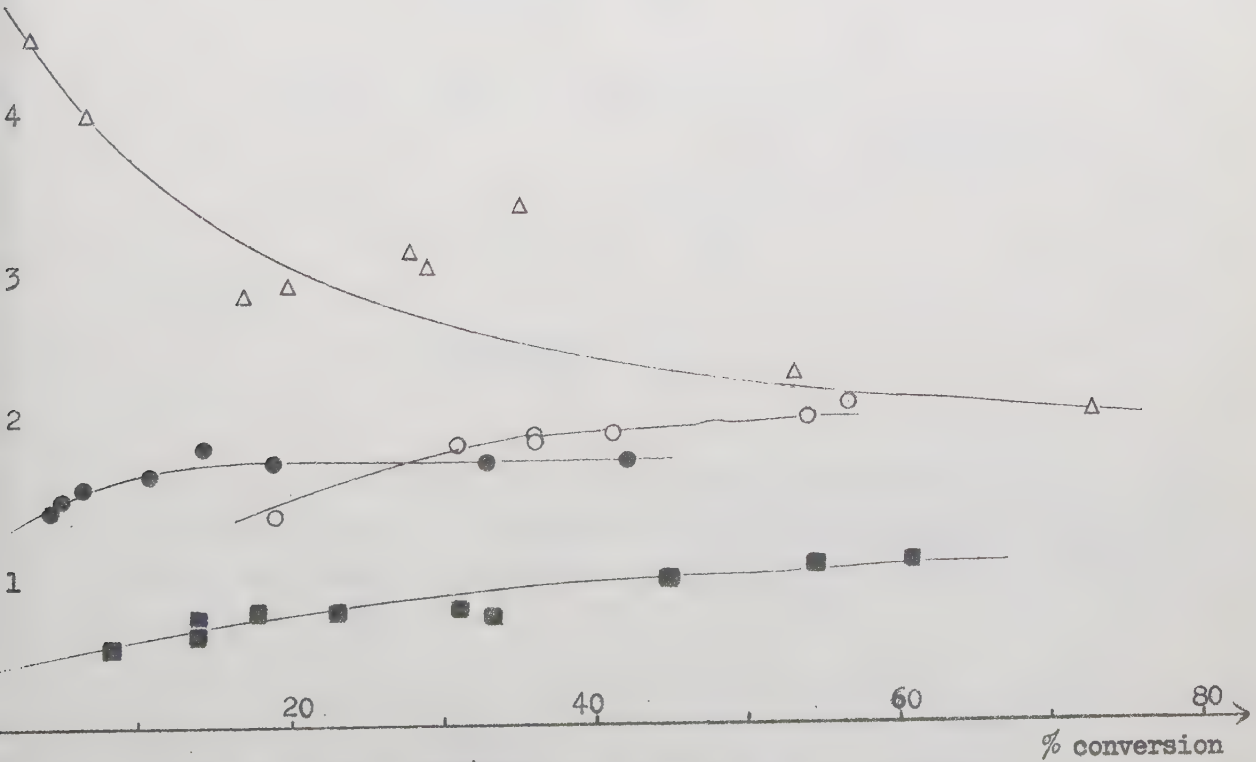


Fig. 11 - Rapports $R = \frac{\text{pentane}}{\text{iso-pentane}}$ en fonction de la conversion

Platine-Alumine 0,2 % de Pt 300°.

5 - La limite à conversion nulle du rapport $\frac{\text{pentane}}{\text{iso-pentane}}$ est de 1,2 dans l'isomérisation du méthyl-2 pentane, et de 0,3 dans celle du méthyl-3 pentane.

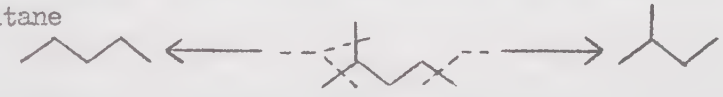
6 - Enfin le cyclopentane est absent des produits de cracking.

Ces résultats peuvent être interprétés de la manière suivante :

1 - Le méthylcyclopentane ne donne initialement pas de cracking extensif appréciable : les liaisons cycliques sont bien sélectivement coupées.

2 - Le cracking des isohexanes conduisant aux pentanes consiste essentiellement en la simple coupure d'une liaison carbone-carbone.

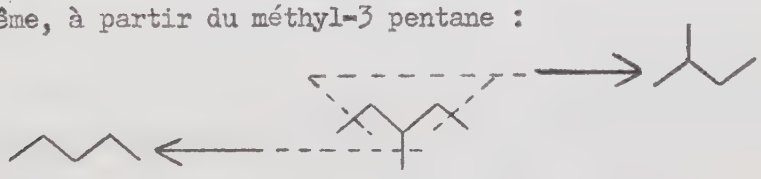
Si on envisage la formation du pentane et de l'isopentane à partir du méthyl-2 pentane



on doit avoir, en désignant par v_1 la vitesse de coupure des liaisons secondaires-primaires et par v_2 la vitesse de coupure des liaisons tertiaires-primaires :

$$\frac{\text{pentane}}{\text{iso-pentane}} = \frac{2v_1}{v_2}$$

De même, à partir du méthyl-3 pentane :



on doit avoir

$$\frac{\text{pentane}}{\text{iso-pentane}} = \frac{v_1}{2v_2}$$

L'extrapolation à conversion nulle des courbes (fig. 12) donnant le rapport du pentane à l'isopentane formé dans l'isomérisation du méthyl-2 pentane et du méthyl-3 pentane en fonction de la conversion, donne respectivement 1,2 et 0,3.

On a donc :

a) $\frac{\text{pentane}}{\text{iso-pentane}} = \frac{2v_1}{v_2} = 1,2$ d'où $v_1 = 0,6\ v_2$

b) $\frac{\text{pentane}}{\text{iso-pentane}} = \frac{v_1}{2v_2} = 0,3$ d'où $v_1 = 0,6\ v_2$

Le rapport des vitesses de coupure des liaisons secondaires-primaires et des liaisons tertiaires-primaires est de 0,6.

3 - A la différence de l'isomérisation, le cracking extensif est irréversible, ce qui explique la courbure vers le haut des courbes donnant les pourcentages de pentane et d'isopentane formés en fonction de la conversion dans les deux réactions.

4 - Enfin un peu d'isopentane est initialement formé à partir du n-hexane.

Certaines espèces conduisant au cracking sont donc liées à celles conduisant à l'isomérisation.

D - Rôle de l'Alumine dans la réaction.

Nous avons effectué plusieurs expériences pour chercher si l'alumine jouait un rôle dans les réactions catalytiques envisagées.

Il avait été vérifié que le méthylcyclopentane ne donnait aucune réaction à des températures inférieures à 500°C sur l'alumine pure.

Nous avons ensuite cherché si le méthylcyclopentène subissait des transformations sur le même support jusqu'à 450°.

Enfin une étude comparée de l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et du méthylcyclopentène a été faite sur platine-alumine à 10 % de platine entre 280 et 350°.

1 - Isomérisation du méthylcyclopentène sur alumine.

Jusqu'à une température d'environ 200°C, le méthyl-1 cyclopentène ne subit aucune transformation sur alumine pure. Entre 200 et 300°C, on observe la formation de deux corps B' et B" dont les temps de rétention sont inférieurs à celui du méthyl-1 cyclopentène. Enfin de 300 à 450°, seul le corps B' se forme ainsi qu'une très faible quantité de produits de cracking extensif (1,5 % à 350°).

Les principaux résultats sont donnés dans le tableau XIV.

Tableau XIV

Isomérisation du méthylcyclopentène sur alumine

Tempé.	ρ en % ①	(D)B ② en sec.	% B	(D)B' en sec.	% B'	(D)B" en sec.	% B"	$\frac{\Delta D(B-B')}{D\ B}$ ③	$\frac{\Delta D(B"-B')}{D\ B"}$
148		2630	100						
201	6	2860	94	2050	2,34	2390	3,62	0,284	0,165
305	6	2960	94	2120	4,9	2480	1	0,288	0,168
356	9,75	3010	90,25	2160	9,75			0,284	
450	23,4	3022	76,6	2210	23,4			0,285	

B : méthyl-1 cyclopentène

① ρ : taux de conversion en isomères soit :

$$\rho = \frac{\sum \text{aires des isomères formés}}{\sum \text{totale des aires}} \times 100$$

② (D) : temps de rétention en secondes

③ $\frac{\Delta D\ (B-B')}{D\ B}$ = $\frac{\text{Différence des temps de rétention}}{\text{Temps de rétention}}$: rapport permettant d'identifier un pic par son temps de rétention.

Dans une seconde partie les corps B' et B" sont hydrogénés sur platine ponce à 10 % de platine dans un microhydrogénateur inséré dans le circuit à flux après l'alumine. Le microhydrogénateur est testé avant et après les expériences par un mélange de méthylcyclopentène et de méthylcyclopentane.

Le méthylcyclopentène est à nouveau isomérisé jusqu'à 450°, et dans tous les cas nous n'observons que le pic du méthylcyclopentane. En particulier nous n'obtenons pas de cyclohexane.

Les corps B' et B" sont donc des méthylcyclopentènes et d'après les temps de rétention qui varient dans le même sens que les températures d'ébullition, on doit avoir :

Isomère B' = méthyl-4 cyclopentène (Eb 63°C)

Isomère B" = méthyl-3 cyclopentène (Eb 69-71°C).

Résultats en accord avec les travaux antérieurs (11, 10, 36).

Ces expériences permettent de conclure que l'alumine ne joue aucun rôle dans l'ouverture du cycle cyclopentanique à 300°, mais détermine seulement une migration de la double liaison dans le cycle cyclopenténique.

2 - Etude comparée des réactions de contact du méthylcyclopentane et du méthylcyclopentène sur platine-alumine à 10 % de platine.

Les hydrogénolyses sont faites l'une à la suite de l'autre dans le même réacteur, de 240 à 350°C.

Les produits obtenus sont identiques dans les deux cas, en particulier tout le méthylcyclopentène est hydrogéné. Nous avons groupé les résultats dans le tableau XV.

Nous donnons P_1 et P_2 pour avoir une appréciation du cracking extensif ; le propane et le n-pentane étant deux des principaux hydrocarbures formés par cracking.

On constate que :

1 - Sauf pour les hydrogénolyses à 243°, le rapport du taux de conversion du méthylcyclopentène à celui de son homologue saturé varie entre 0,53 et 0,68, soit un peu plus de 0,5. Quant aux rapports des rendements en cracking extensif P_1 et P_2, ils sont de 0,5.

2 - Les valeurs de R_1, R_2, R_3 sont très voisines bien que les conversions soient différentes. Ceci s'explique aisément par le fait que l'isomérisation est faible sur le catalyseur platine-alumine à 10 % de platine.

Tableau XV

Hydrogénolyse du méthylcyclopentène et du méthylcyclopentane sur platine-alumine à 10 % de Pt

Temp.	Corps	ρ en %	P_1	P_2	R_1	R_2	R_3
243°	A	26	0	0	3,16	7,9	25
	B	25	0	0	3,03	9	27
261,5°	A	56	0	0	2,97	5,35	15,9
	B	37	0	0	3,01	4,85	14,6
288,5°	A	85	0	0	2,37	3,04	7,2
	B	41	0	0	2,34	2,88	6,75
323°	A	76	2,9	0,75	1,97	2,05	4,03
	B	52	1,45	0,4	1,98	1,93	3,82
352°	A	84	7	1,7	1,84	1,77	3,24
	B	44	3,6	0,7	1,80	1,80	3,24

A = Méthylcyclopentane - B = Méthylcyclopentène

$R_1 = \frac{x_2}{x_3}$; $R_2 = \frac{x_3}{x_1}$; $R_3 = \frac{x_2}{x_1}$

ρ taux de conversion en aliphatiques : $\frac{x_1 + x_2 + x_3}{x_1 + x_2 + x_3 + x_4} \times 100$

P_1 pourcentage de propane dans les produits de la réaction

P_2 pourcentage de n-pentane dans les produits de la réaction.

III - DISCUSSION.

Nous nous proposons de discuter les résultats relatifs à l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et à l'isomérisation du n-hexane, du méthyl-2 pentane et du méthyl-3 pentane sur des catalyseurs platine sur alumine et en particulier sur le catalyseur platine sur alumine à 0,2 % de platine.

Les mécanismes devront être discutés à partir des résultats et des interprétations essentiels suivants :

A - Les distributions initiales sont les mêmes dans l'hydrogénolyse et dans l'isomérisation.

Des expériences antérieures (22) sur divers catalyseurs platine sur alumine, que nous avons complétées avec le platine alumine à 10 % de platine, montrent que, pour un même temps de contact, les distributions obtenues dans les réactions catalytiques des hexanes et du méthylcyclopentane sont les mêmes.

On conçoit que ces résultats peuvent être extrapolés à conversion nulle et qu'ils indiquent ainsi, indirectement, que les distributions initiales, doivent être identiques pour l'isomérisation et l'hydrogénolyse.

L'étude comparée des réactions d'isomérisation des hexanes et d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane sur platine alumine à 0,2 % de platine, à diverses conversions montre en effet qu'un hydrocarbure aliphatique donne par isomérisation la même distribution initiale, pour les deux autres hexanes que le méthylcyclopentane par hydrogénolyse.

On peut déduire de ces expériences qu'il existe un intermédiaire commun pour les deux réactions d'isomérisation et d'hydrogénolyse

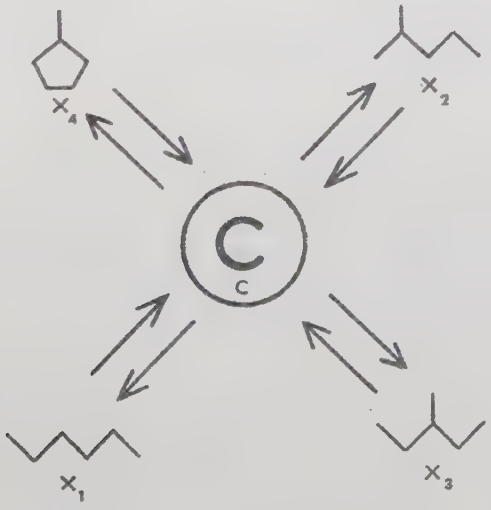


Schéma n°. 2

L'absence de diméthyl-2,3 butane dans les produits d'isomérisation, de même que les différences très grandes des vitesses d'isomérisation du diméthyl-2,3 butane et du méthyl-3 pentane, constatées par ailleurs (22) suggèrent que cet intermédiaire est de structure cyclopentanique.

L'isomérisation des aliphatiques s'accompagne d'une déhydrocyclisation en méthylcyclopentane. La concentration en méthylcyclopentane passe par un maximum quand augmente la conversion. Ce dernier résultat est en accord avec le schéma proposé à condition que la vitesse d'hydrogénolyse soit supérieure à la vitesse d'isomérisation. Or les pentes des courbes R = f(conversion) dans l'isomérisation sont supérieures à celles obtenues dans l'hydrogénolyse, ce qui s'interprète bien par une vitesse d'hydrogénolyse plus grande que la vitesse d'isomérisation.

Enfin le complexe intermédiaire cyclique doit donc avoir aussi une plus grande chance de se désorber en méthylcyclopentane qu'en produit d'hydrogénolyse.

L'ensemble de ces résultats montre par conséquent que les mêmes sites dans les catalyseurs platine-alumine sont responsables de l'isomérisation, de la déhydrocyclisation et de l'hydrogénolyse.

B - Rôle de l'alumine.

Il reste à savoir si ces sites sont localisés sur le support ou sur le métal.

On pourrait envisager (23, 24, 37, 19) pour la réaction d'isomérisation un mécanisme faisant intervenir à la fois le support et le métal : l'hydrocarbure cyclique serait déshydrogéné sur platine, isomérisé sur alumine, suivant un mécanisme par ion carbonium, et le produit d'isomérisation réhydrogéné sur platine.

L'isomérisation suivant un tel mécanisme se produit certainement à des températures plus élevées (450-500°C). Mais dans les conditions de nos expériences un certain nombre de faits est incompatible avec ce mécanisme, et on est forcé d'en conclure que l'isomérisation peut se produire sur le métal seul.

1 - L'alumine pure jusqu'à 450° ne détermine qu'une simple migration de la double liaison du méthylcyclopentène. E. GIL-AV et coll. (11) avaient montré également que l'isomérisation du méthylcyclopentène sur alumine à 250° ne conduit qu'à un mélange de méthylcyclopentènes. Et même dans les conditions (400-500°, 1 atm.) où l'isomérisation du cyclohexène en méthylcyclopentènes se produit sur alumine pure, l'hydrogénolyse n'a pas lieu (10).

2 - La distribution d'isomérisation obtenue est très différente de celle observée sur Chlorure d'Aluminium (34) où le mécanisme par ion carbonium a été démontré : le diméthyl-2,3 butane que nous avons obtenu est en très faible concentration, alors qu'il est le produit primaire prépondérant avec un mécanisme par ion carbonium, et le n-hexane est obtenu initialement dans l'isomérisation des méthyl-2 et méthyl-3 pentane sur platine-alumine à 0,2 % de platine, alors qu'il est en trop faible quantité pour être détecté dans la catalyse acide.

3 - Des distributions analogues à celles que nous avons observées ont été obtenues sur platine-charbon , platine-ponce, et film de platine (22). Dans ce dernier cas surtout, on ne peut parler de l'acidité du support.

L'activité plus grande des catalyseurs platine sur alumine par rapport aux catalyseurs platine sur ponce, dans un montage à flux, peut d'ailleurs être expliquée par les différences très grandes des propriétés d'adsorption des deux supports.

4 - Enfin si le méthylcyclopentène était une étape intermédiaire de la réaction d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane, nous devrions avoir une conversion plus grande quand le méthylcyclopentane est remplacé par le méthylcyclopentène comme produit de départ. Or le contraire a été observé.

Ceci peut être expliqué par le fait que dans ces conditions l'oléfine adsorbée a une durée de vie plus longue que le carbure saturé adsorbé.

C - Conclusion.

L'identité des distributions initiales d'isomérisation et d'hydrogénolyse a été démontrée non seulement sur platine-alumine à 0,2 % de platine mais aussi sur platine-alumine à 1 et 10 % de platine, sur platine-charbon, platine-ponce et film de platine.

On sait que les distributions initiales d'hydrogénolyse varient avec la nature des catalyseurs. Mais on a pu montrer que les mécanismes d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane, parmi lesquels il faut rechercher le mécanisme d'isomérisation, se réduisaient à un petit nombre de mécanismes (22).

L'un de ceux-ci correspond à une égale coupure des liaisons du cycle pentanique (mécanisme non sélectif d'hydrogénolyse) et nous l'avons isolé sur platine-alumine à 0,2 % de platine.

L'isomérisation se produit sur platine-alumine à 0,2 % de platine ; de plus on a pu montrer que sur platine-alumine à 10 % de platine l'apparition du mécanisme non sélectif d'hydrogénolyse coïncidait avec l'apparition de l'isomérisation.

L'intermédiaire commun aux réactions d'hydrogénolyse et d'isomérisation doit donc être l'intermédiaire responsable de ce mode particulier d'hydrogénolyse non sélective.

Récemment le concept des intermédiaires liés par liaisons π au métal a été introduit (18) dans les réactions de contact des hydrocarbures sur les métaux. Le rôle qu'ils jouent dans l'échange des cycloalcanes avec le deutérium sur des films évaporés de plusieurs métaux a été recherché (9, 29) et leurs interventions dans la catalyse ont été, par la suite (30) envisagées d'une façon plus générale.

Les résultats de l'hydrogénolyse de divers hydrocarbures cyclaniques substitués semblent montrer que les espèces π-allyliques responsables de l'isomérisation cis-trans cyclanique sont aussi responsables du mécanisme d'hydrogénolyse non sélectif (22).

Il en résulterait donc que l'isomérisation sur métal mettrait en jeu ces espèces π-allyliques.

Ceci rejoint les interprétations que SHEPPARD et ROONEY donnant des résultats obtenus lors d'une étude de l'isomérisation du propylbenzène (33).

DEUXIEME PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE L'HYDROGENOLYSE ET DE L'ISOMERISATION DE QUELQUES HEPTANES SUR PLATINE-ALUMINE.

Dans le première partie nous avons mis en évidence un mécanisme d'isomérisation des hexanes sur platine-alumine à 0,2 % de platine. Il nous a semblé intéressant de chercher si un tel mécanisme intervenait dans l'isomérisation des heptanes.

Il existe trois hydrocarbures à cycle pentanique, sans gem-diméthyl, en C_7 : les diméthyl-1,2 et 1,3 cyclopentane et l'éthylcyclopentane.

L'hydrogénolyse de ces hydrocarbures cycliques a été étudiée sur platine-charbon à 20 % de platine par KAZANSKII, SHUIKIN et coll. (21, 25)

Les hydrogénolyses peuvent être schématisées de la façon suivante :

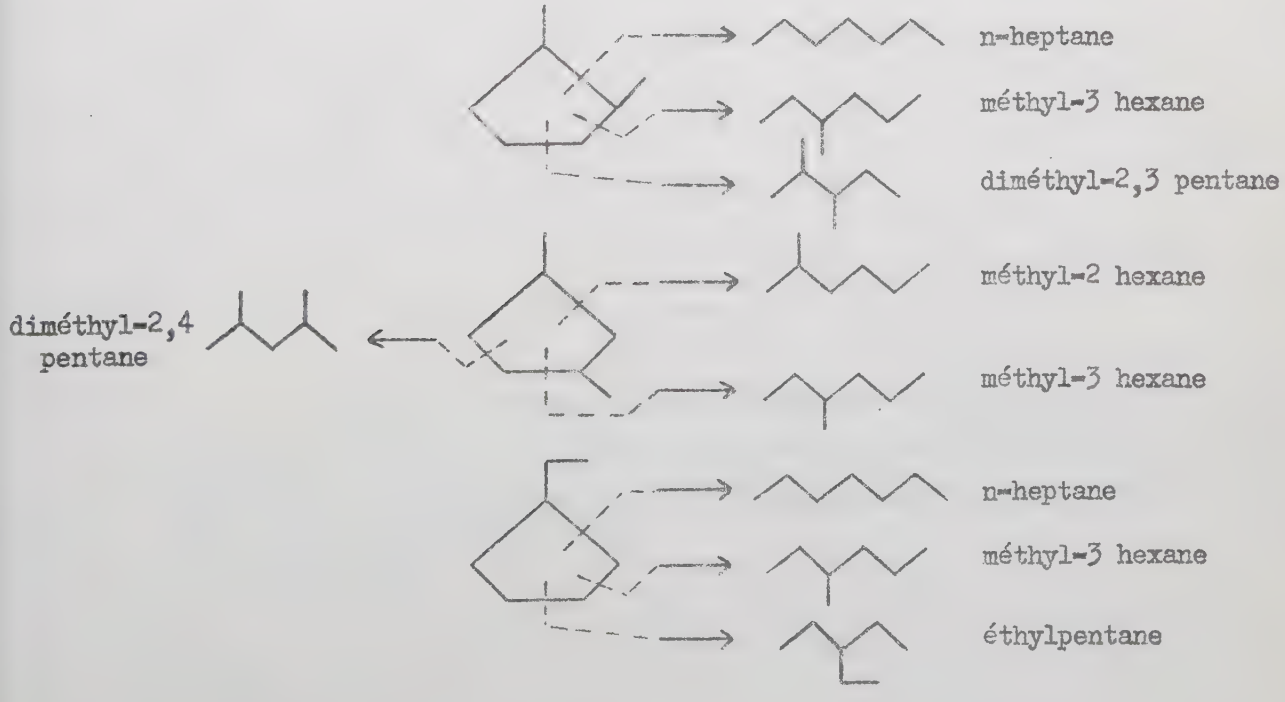


Schéma n° 3

Il serait intéressant de comparer les distributions obtenues dans l'hydrogénolyse de ces hydrocarbures à celles obtenues dans l'isomérisation des aliphatiques correspondants.

Cette étude s'avère plus difficile que pour les hexanes. En effet :

- la vitesse d'hydrogénolyse des hydrocarbures cycliques décroît quand augmente le nombre de substituants

- la vitesse d'isomérisation des hydrocarbures aliphatiques croît avec le nombre d'atomes de la chaîne principale. On peut donc prévoir que les vitesses d'hydrogénolyse et d'isomérisation seront comparables et que la distribution des produits d'hydrogénolyse variera considérablement avec la conversion.

Il sera donc difficile d'atteindre les distributions initiales.

De plus il existe plusieurs possibilités de cyclisation pour chaque hydrocarbure non cyclique, et le schéma simple d'isomérisation des hexanes devien le schéma plus complexe suivant :

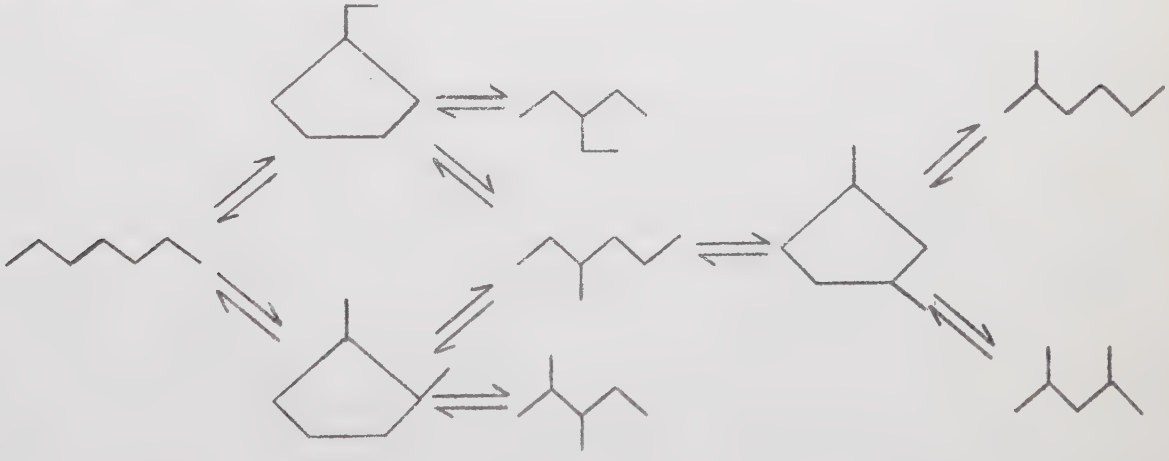


Schéma n° 4

D'après ce schéma on voit que certains isomères aliphatiques : le diméthyl-2,3 pentane, le diméthyl-2,4 pentane, l'éthylpentane et le méthyl-2 hexane n'ont qu'une possibilité de se cycliser suivant un cycle à 5 carbones sans gem-diméthyl.

La comparaison des réactions d'isomérisation des heptanes et d'hydrogénolyse des cyclopentanes en C_7 ne peut être faite que dans le cas de ces hydrocarbures et à condition que la vitesse de désorption d'un hydrocarbure adsorbé soit plus grande que sa transformation en cyclopentane adsorbé.

Des difficultés d'analyse des produits de réaction nous font écarter l'étude de l'isomérisation du diméthyl-2,4 pentane et du méthyl-2 hexane. Nous nous bornerons donc à comparer l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane à l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane d'une part, l'isomérisation de l'éthylpentane à l'hydrogénolyse de l'éthylcyclopentane d'autre part.

Enfin l'étude de l'isomérisation des autres hydrocarbures, tel le n-heptane, doit permettre de comparer les différentes possibilités de cyclisation. Cette déhydrocyclisation est plus rapide dans le cas des heptanes que dans celui des hexanes comme l'ont montré antérieurement KAZANSKII et coll. (16, 17).

I - PARTIE EXPERIMENTALE.

Nous utiliserons un microréacteur à 5 voies connecté à une colonne de chromatographie classique.

1 - Séparation des produits de la réaction.

Des manipulations préliminaires nous montrent que si nous voulons avoir une séparation optimale, nous devons laisser la colonne de chromatographie (brique-silicone) à température ordinaire.

La séparation entre les 13 principaux hydrocarbures en C_7 que nous pouvons obtenir n'en est pas pour autant totale et ci-dessous nous les avons classés suivant leur temps de rétention.

Diméthyl-2,4 pentane, même temps de rétention que le méthylcyclopentane
Diméthyl-2,3 pentane, même temps de rétention que le méthyl-2 hexane
Diméthyl-1,2 cyclopentane trans, même temps de rétention que l'éthylpentane
n-Heptane
Diméthyl-1,2 cyclopentane cis
Ethylcyclopentane
Méthylcyclohexane
Toluène

Le temps de rétention du diméthyl-2,3 pentane est en moyenne de 1 h 30, celui du toluène dépasse 4 heures.

2 - Analyse par catharomètre.

Les signaux étant très faibles dans ces conditions, la sensibilité des appareils sera poussée au maximum (intensité dans le catharomètre 200 mA, enregistreur sur la gamme 0-1 m.Volt) d'où des enregistrements parfois perturbés par des parasites extérieurs. Les dosages pour des conversions inférieures à 15 % ne pourront être effectués par cette méthode.

3 - Analyse par ionisation de flamme.

Lorsqu'il s'est avéré nécessaire d'avoir des dosages précis, pour des faibles conversions, nous avons utilisé la détection par ionisation de flamme.

La réaction catalytique et l'analyse sont alors faites dans deux montages séparés puisque avec un détecteur à ionisation le gaz vecteur doit être inerte (azote)

4 - Etude de l'isomérisation cis-trans du diméthyl-1,2 cyclopentane.

Nous ferons passer 4 microlitres d'un mélange de diméthyl-1,2 cyclopentane cis et trans ou un des deux corps purs dans un réacteur contenant du Platine sur Alumine.

Nous utiliserons un microréacteur à une voie contenant 1,2 g de Platine sur Alumine à 0,2 % de Platine pour les températures comprises entre 250° (début de l'hydrogénolyse) jusqu'à 150°, et contenant 2 g de Platine sur Alumine à 10 % de Platine pour les températures comprises entre 50 et 140°.

A une température donnée, avec un premier mélange, contenant des proportions égales des deux isomères, nous localiserons le rapport $\frac{\text{diméthyl-1,2 cyclopentane trans}}{\text{diméthyl-1,2 cyclopentane cis}}$ à l'équilibre. Puis, avec d'autres mélanges un peu plus riches ou un peu moins riches en l'un des isomères, que le mélange d'équilibre, nous achèverons de déterminer l'équilibre thermodynamique .

Nous utiliserons ainsi des mélanges contenant :

% Diméthyl-1,2 cyclopentane cis	% Diméthyl-1,2 cyclopentane trans
89,4	10,6
24	76
18	82
10,5	89,5

dont les analyses sont faites par chromatographie au moment de l'expérience.

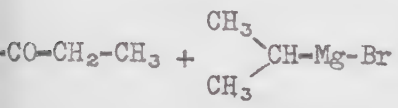
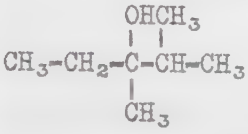
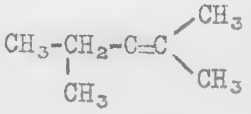
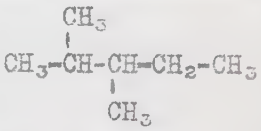
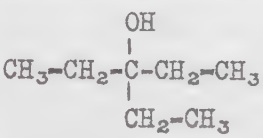
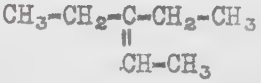
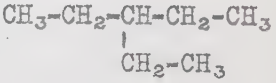
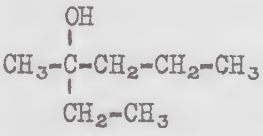
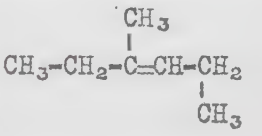
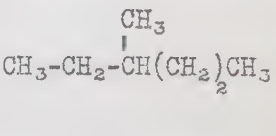
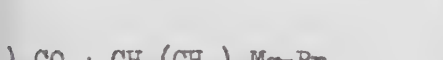
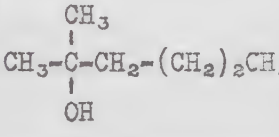
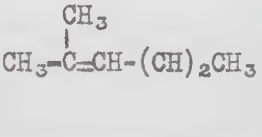
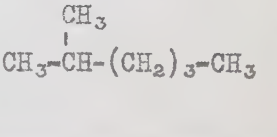
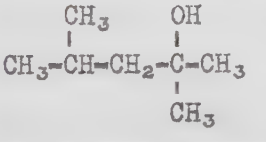
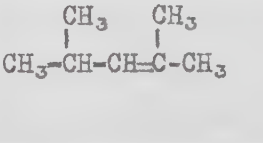
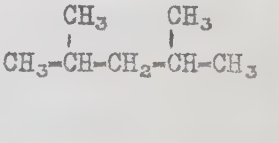
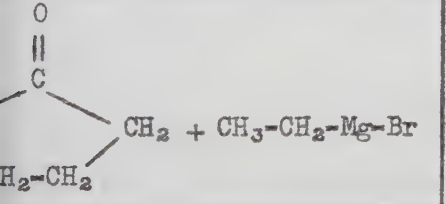
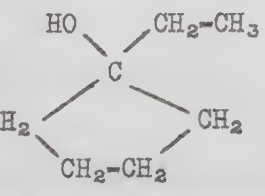
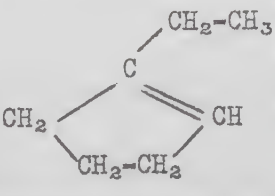
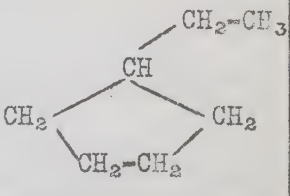
5 - Produits.

Les produits sont préparés par synthèse magnésienne déjà décrite dans la première partie.

Nous avons résumé ces synthèses dans le tableau XVI.

Tableau XVI

Synthèse magnésienne des heptanes

Cétone + Magnésien	Alcool	Ethylénique	Saturé
			
			
			
			
			
			

Le n-heptane est fourni par Touzart. Nous l'avons purifié par chromatographie préparative en phase gaz.

II - RESULTATS ET INTERPRETATION.

A - Etude de l'isomérisation cis-trans du diméthyl-1,2 cyclopentane.

1 - Equilibre thermodynamique cis-trans du diméthyl-1,2 cyclopentane.

L'équilibre cis-trans a été déterminé pour différentes températures entre 50 et 250°C.

Dans la figure 12 la courbe Log $\frac{\text{diméthyl-1,2 cyclopentane trans}}{\text{diméthyl-1,2 cyclopentane cis}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est représentée.

La pente de la droite d'Arrhémius ainsi obtenue permet de calculer la chaleur d'isomérisation qui est de 1,64 ± 0,15 kcal.

La courbe a été extrapolée jusqu'aux températures où nous étudions l'hydrogénolyse. Nous pouvons ainsi calculer la répartition des hydrocarbures à l'équilibre.

On trouve à 320° 79,2 % de diméthylcyclopentane trans
20,8 % de diméthylcyclopentane cis.

Ces résultats sont en accord avec ceux de ROSSINI (32) qui a déduit de leurs chaleurs de combustion les chaleurs d'isomérisation des alkylcyclopentanes en phase liquide à 25°. Il donne les valeurs suivantes :
Chaleur d'isomérisation de l'éthylcyclopentane 0,00 (référence)
Chaleur d'isomérisation du diméthyl-1,2 cyclopentane cis - 0,44
Chaleur d'isomérisation du diméthyl-1,2 cyclopentane trans - 1,86.

La chaleur d'isomérisation cis-trans du diméthyl-1,2 cyclopentane à 25° est donc 1,42 kcal/mole.

La valeur que nous avons trouvée : 1,64 kcal/mole à 200° est donc en bon accord avec la valeur calculée.

2 - Isomérisation cis-trans dans les conditions de l'hydrogénolyse.

Plusieurs expériences montrent que les distributions des produits de réaction pour une même conversion sont identiques quelles que soient les proportions de cis et de trans contenues dans le diméthyl-1,2 cyclopentane dont on part.

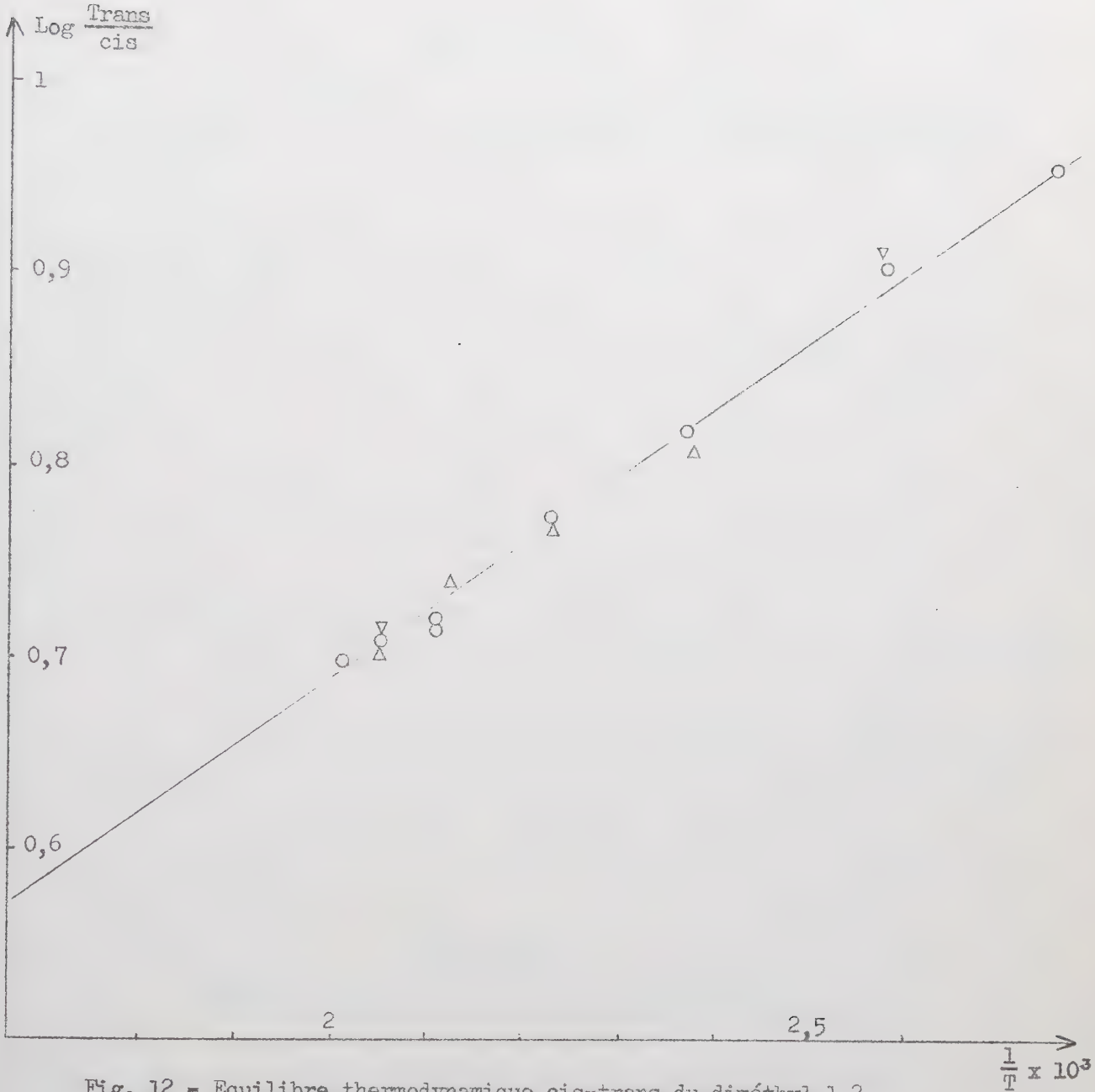


Fig. 12 - Equilibre thermodynamique cis-trans du diméthyl-1,2 cyclopentane.

Droite d'ARRHENIUS

Δ Cis pur ; ▽ Trans pur ; ○ mélanges Cis + Trans.

Ainsi à 320° :

Tableau XVII

Distributions obtenues avec des mélanges de diméthyl-1,2 cyclopentanes isomères

Mélange de départ % cis	% trans	Taux de conversion	R_1	R_2	R_3
100	0	70,5	1,36	1,57	1,15
10	90	69,5	1,41	1,64	1,17
100	0	17,3	1,31	1,45	1,11
10	90	23,5	1,29	1,40	1,08

$$R_1 = \frac{\text{diméthyl-2,3 pentane}}{\text{méthyl-3 hexane}} \; ; \; R_2 = \frac{\text{diméthyl-2,3 pentane}}{\text{n-heptane}} \; ; \; R_3 = \frac{\text{méthyl-3 hexane}}{\text{n-heptane}}$$

En deuxième lieu, à des températures inférieures à celles où apparaît l'hydrogénolyse, l'équilibre cis-trans est atteint quel que soit le mélange dont on part.

Ainsi à 216° sur 1,2 g de Platine-Alumine à 0,2 % de Platine, on obtient :

Tableau XVIII

Isomérisation cis-trans des diméthylcyclopentanes à 216°

Mélange de départ		
% diméthyl-1,2 cyclopentane cis	% diméthyl-1,2 cyclopentane trans	Diméthyl-1,2 cyclopentane trans / Diméthyl-1,2 cyclopentane cis
100	0	5,1
0	100	5,1
24	76	5,05

Ceci montre que l'équilibre cis-trans est atteint dans les conditions de l'hydrogénolyse.

Aussi nous ne préciserons pas, par la suite, les proportions des isomères cis et trans dans les différents mélanges de diméthyl-1,2 cyclopentanes dont nous partons.

B - Réactions de contact du diméthyl-1,2 cyclopentane et du diméthyl-2,3 pentane sur Platine-Alumine à 0,2 % de Platine à 320°.

L'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane donne comme produits primaires essentiellement le n-heptane (I), le méthyl-3 hexane (II) et le diméthyl-2,3 pentane (III)

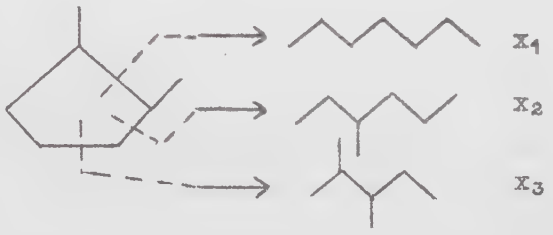


Schéma n° 5

De même l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane conduit essentiellement aux deux autres heptanes : le n-heptane et le méthyl-3 hexane et au diméthyl-1,2 cyclopentane (IV).

Dans l'hydrogénolyse les distributions seront définies par les rapports :

$$R_1 = \frac{x_3}{x_2} \qquad R_2 = \frac{x_3}{x_1} \qquad R_3 = \frac{x_2}{x_1}$$

Dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane on envisagera le rapport :

$$R'_3 = \frac{x_2}{x_1}$$

La conversion dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane est mesurée par le rapport :

$$\rho = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{x_1 + x_2 + x_3 + x_4}$$

et dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane par le rapport :

$$\rho = \frac{x_1 + x_2 + x_4}{x_1 + x_2 + x_3 + x_4}$$

1 - Etude de la distribution des principaux heptanes de coupure.

Les rapports R_1, R_2, R_3 obtenus dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane sont représentés dans les figures 13a, 13b, 13c, en fonction de la conversion.

Le rapport R'_3 obtenu dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane est porté dans la figure 13c en fonction de la conversion. La courbe moyenne qui a été tracée est la même que pour le rapport R_3 provenant de l'hydrogénolyse.

En extrapolant à conversion nulle nous trouvons pour les différents rapports les valeurs initiales suivantes :

$R_1 = 1,48 \pm 0,09$ $\quad R_2 = 2,1 \pm 0,15$ $\quad R_3 = 1,5 \pm 0,09$ et $R'_3 = 1,5 \pm 0,07$.

Les rapports initiaux R_3 et R'_3 sont donc les mêmes dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane et dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane.

On peut remarquer, d'autre part, que les courbes représentant les rapports R_2, R_3 et R'_3 décroissent à partir des valeurs initiales, passent par un minimum au voisinage de 30 % de conversion puis augmentent à nouveau légèrement. Ce dernier phénomène pourrait être lié à une transformation irréversible des hydrocarbures aliphatiques : on sait que les hydrocarbures à chaîne droite sont craqués plus vite que les hydrocarbures branchés. Ainsi le n-heptane doit disparaître plus vite que les isoheptanes par cracking extensif et ceci pourrait expliquer la croissance de R_2, R_3 et R'_3, rapports où la concentration de n-heptane figure au dénominateur.

2 - Comparaison des vitesses d'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane et d'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane à 320°C.

Nous avons effectué dans les mêmes conditions expérimentales trois réactions de contact en partant :

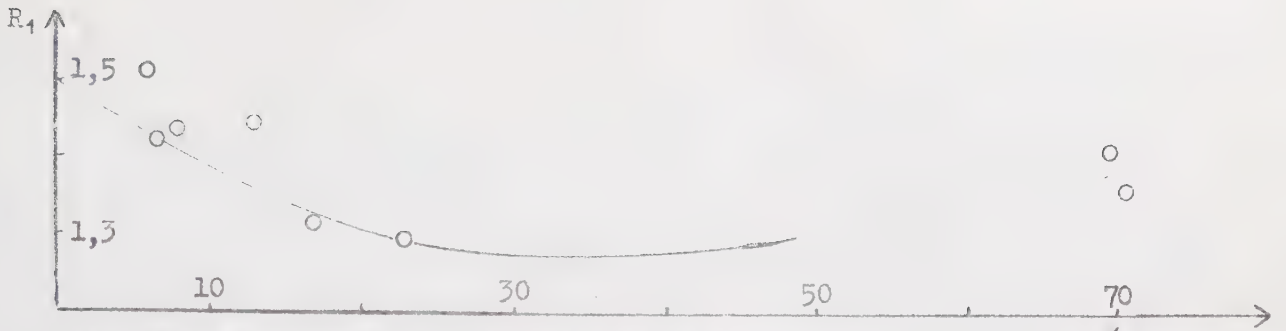


Fig. 13a - Rapport R_1 en fonction de la conversion.
Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320° -
o Hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane

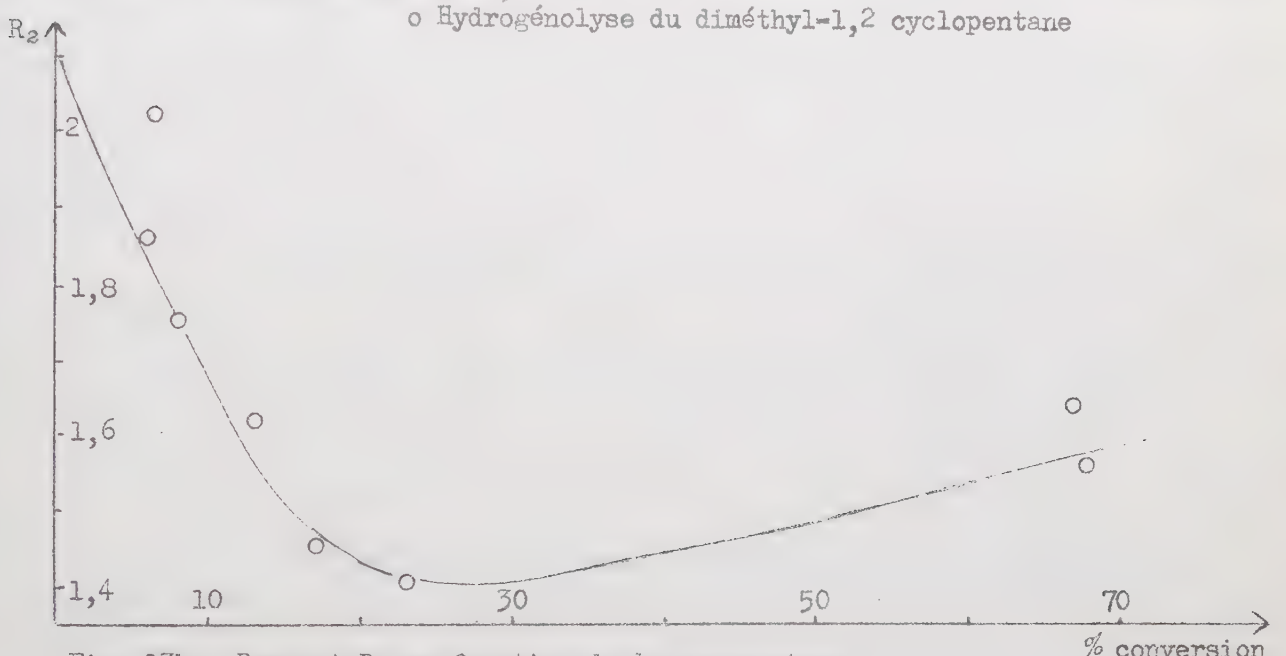


Fig. 13b - Rapport R_2 en fonction de la conversion.
Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320° ;
o Hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane.

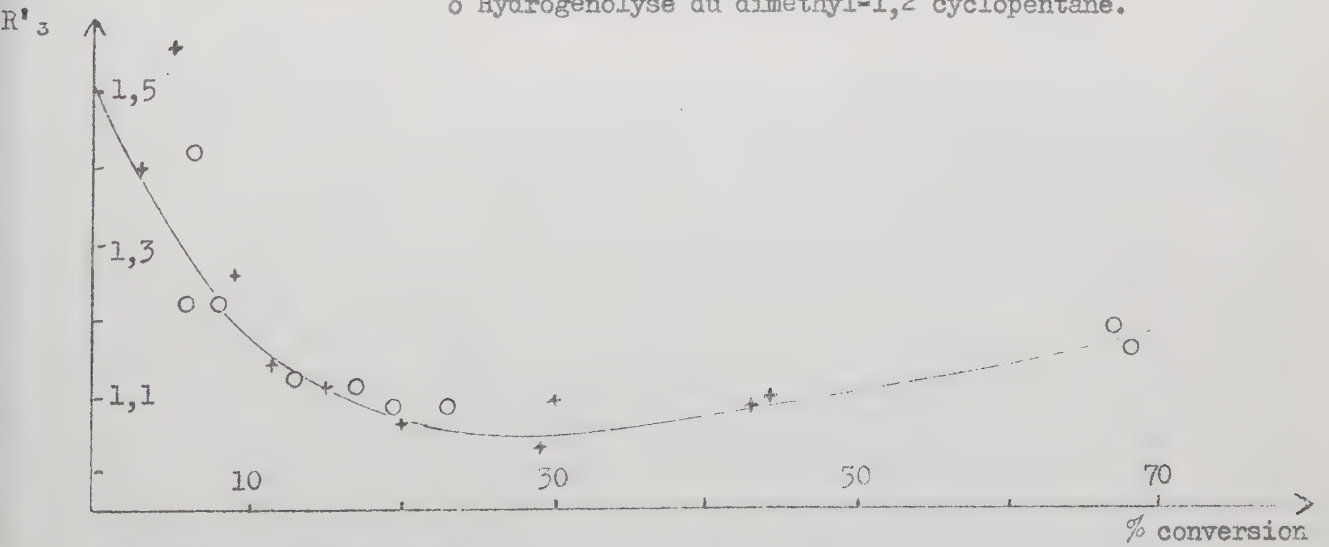


Fig. 13c - Rapports R_3 et R'_3 en fonction de la conversion.
Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320°.
o Hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane ; + Isom.du diméthyl-2,3 pentane.

1 - du diméthyl-2,3 pentane

2 - du diméthyl-1,2 cyclopentane

3 - d'un mélange contenant 48 % de diméthyl-2,3 pentane et 52 % de diméthyl-1,2 cyclopentane.

En désignant par β la conversion dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane on obtient :

n-heptane	méthyl-3 hexane	diméthyl-1,2 cyclopentane	diméthyl-2,3 pentane
βy_1	βy_3	βy_4	$1-\beta$

avec $y_1 + y_3 + y_4 = 1$

De même en désigant par α la conversion du diméthyl-1,2 cyclopentane, on obtient :

n-heptane	diméthyl-2,3 pentane	méthyl-3 hexane	diméthyl-1,2 cyclopentane
αx_1	αx_2	αx_3	$1-\alpha$

avec $x_1 + x_2 + x_3 = 1$.

Enfin le mélange de diméthyl-2,3 pentane (y_0) et de diméthyl-1,2 cyclopentane (x_0) donne la distribution :

n-heptane	diméthyl-2,3 pentane	méthyl-3 hexane	diméthyl-1,2 cyclopentane
X_1	X_2	X_3	X_4

On peut alors écrire :

$$(1)\ \frac{\alpha x_1 x_0 + \beta y_1 y_0}{X_1} = (2)\ \frac{(1-\beta) y_0 + \alpha x_2 x_0}{X_2} = (3)\ \frac{\alpha x_0 x_3 + \beta y_0 y_3}{X_3} = (4)\ \frac{(1-\alpha) x_0 + y_4 y_0}{X_4}$$

Les expériences nous donnent les valeurs numériques suivantes :

1) $y_1 = 0,34$; $y_3 = 0,37$; $y_4 = 0,29$

2) $x_1 = 0,26$; $x_2 = 0,42$; $x_3 = 0,32$

3) $X_1 = 0,087$; $X_2 = 0,48$; $X_3 = 0,074$; $X_4 = 0,362$

avec $x_0 = 0,52$ $y_0 = 0,48$.

En calculant α et β avec les équations (2), (3) et (4) puis en remplaçant par les valeurs numériques, on trouve :

$$\alpha = 0,17$$
$$\beta = 0,33$$

Enfin en portant les valeurs de α et de β dans les équations (1) et (2) on trouve respectivement : (1) = 0,87 $\pm$ 0,08 ; (2) = 0,76 $\pm$ 0,07.

Le système des 3 équations est donc bien vérifié.

Les résultats montrent que la vitesse d'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane est environ deux fois plus grande que la vitesse d'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane à 320°.

3 - Etude des autres hydrocarbures en C_7 formés.

a - Ethylpentane formé dans les deux réactions à 320°.

L'éthylpentane a le même temps de rétention en chromatographie que le diméthyl-1,2 cyclopentane trans.

On peut déterminer l'éthylpentane formé si l'on connaît les quantités de diméthyl-1,2 cyclopentane trans présentes dans le mélange. Ce pourcentage de trans peut être calculé à partir du cis observé puisque les diméthyl-1,2 cyclopentane cis et trans sont en équilibre thermodynamique comme nous l'avons montré précédemment.

Les pourcentages d'éthylpentane sont représentés en fonction de la conversion dans la figure 15.

La courbe moyenne que nous avons tracée, qui est la même pour l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane et pour l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane, montre que l'éthylpentane est un produit initial des deux réactions.

b - Hydrocarbures cycliques.

Diméthyl-1,2 cyclopentane formé dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane à 320°.

Si l'on représente le pourcentage de diméthyl-1,2 cyclopentane formé dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane, en fonction de la conversion (fig. 14), on obtient une courbe qui passe par un maximum de 17 % au voisinage de 30 % de conversion.

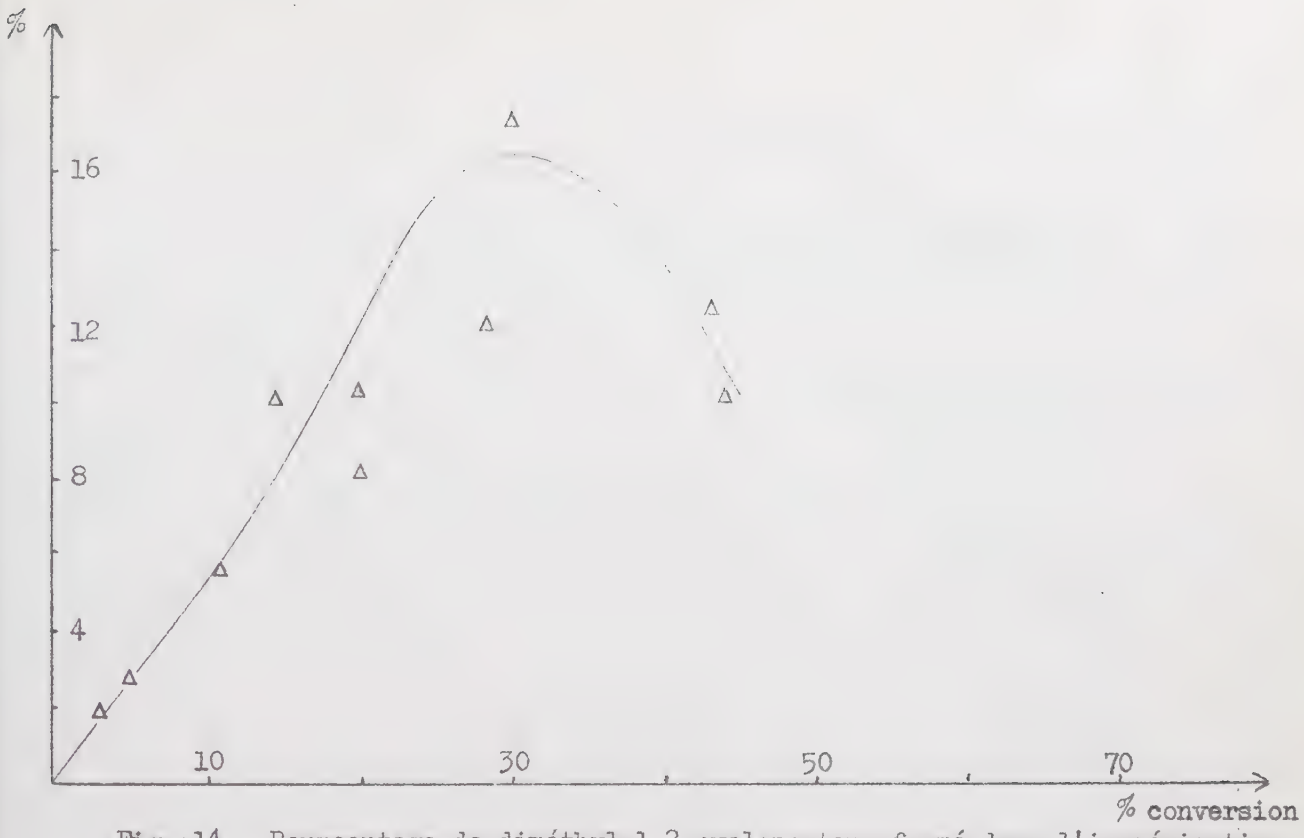


Fig. 14 - Pourcentage de diméthyl-1,2 cyclopentane formé dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane. Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320°.

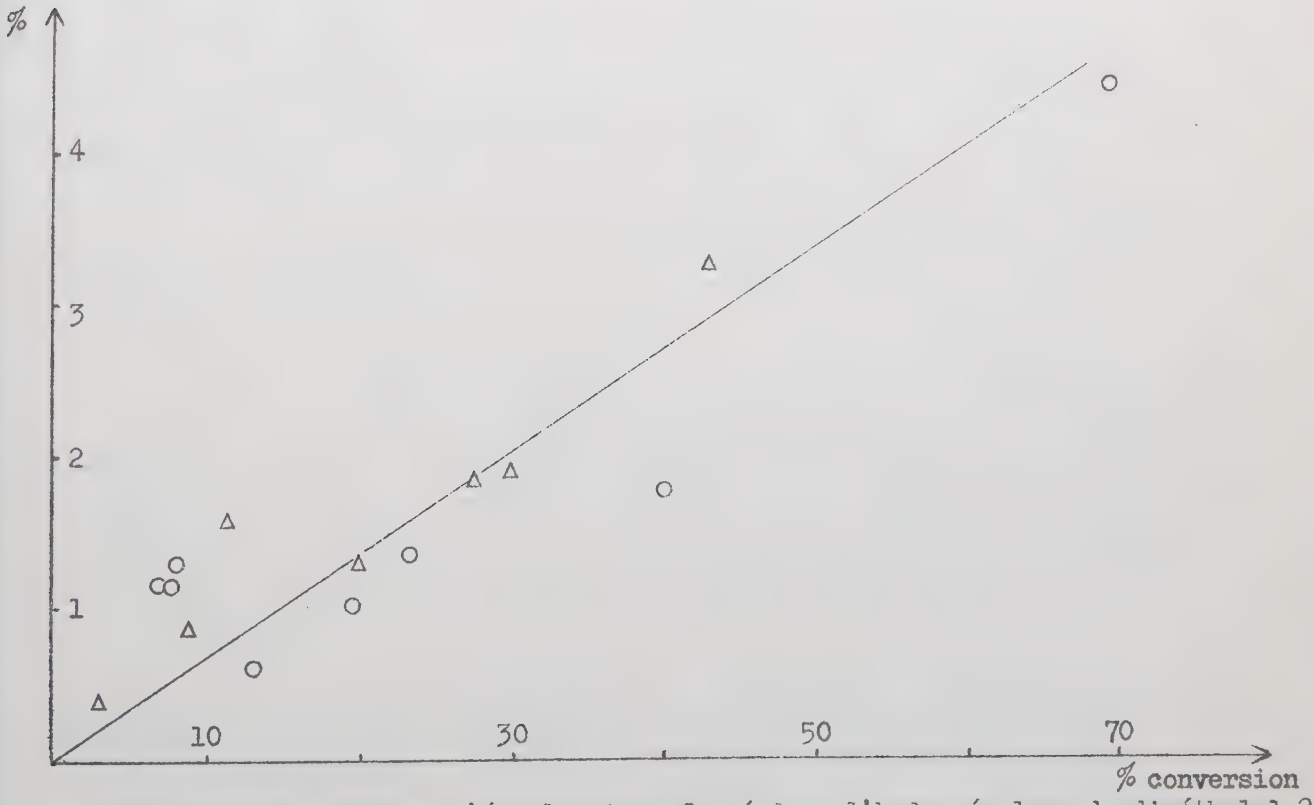


Fig. 15 - Pourcentage d'éthylpentane formé dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane (o) et dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane(Δ). Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320°.

Ethylcyclopentane formé dans les deux réactions à 320°.

Le pourcentage d'éthylcyclopentane formé est beaucoup plus faible que celui du diméthyl-1,2 cyclopentane.

Pour des conversions de 40 % pour l'isomérisation et pour l'hydrogénolyse on trouve respectivement 0,6 et 0,4 % d'éthylcyclopentane à 320°.

c - Toluène formé dans les deux réactions à 320°.

On constate la formation de toluène à 320°. Quelques valeurs du pourcentage de toluène parmi les produits de la réaction sont données dans le tableau XIX.

Tableau XIX

Pourcentage de toluène dans l'hydrogénolyse et dans l'isomérisation

Corps de départ	Conversion	% Toluène/C_7
Diméthyl-2,3 pentane	35,7	5,45
Diméthyl-2,3 pentane	40	6,1
Diméthyl-2,3 pentane	45	6,3
Diméthyl-1,2 cyclopentane	46	2,1

Il semble que le pourcentage soit plus grand dans l'isomérisation que dans l'hydrogénolyse.

4 - Interprétation.

Les parallèles entre les distributions initiales d'hydrogénolyse et d'isomérisation n'ont pu être faits rigoureusement dans le cas des heptanes. Cela est dû aux difficultés expérimentales d'analyse et surtout au fait que les distributions varient très fortement avec la conversion, un produit primaire d'isomérisation pouvant se déhydrocycliser de plusieurs manières avec désorption.

Cette dernière difficulté est clairement mise en évidence par la formation initiale de l'éthylpentane à partir du diméthyl-1,2 pentane.

Le fait que cet hydrocarbure soit un produit initial d'une part, et que le pourcentage de diméthyl-1,2 cyclopentane passe par un maximum quand la conversion augmente, d'autre part, montre que la suite de réaction du schéma 6 se produit sur le catalyseur avant désorption en phase gaz :

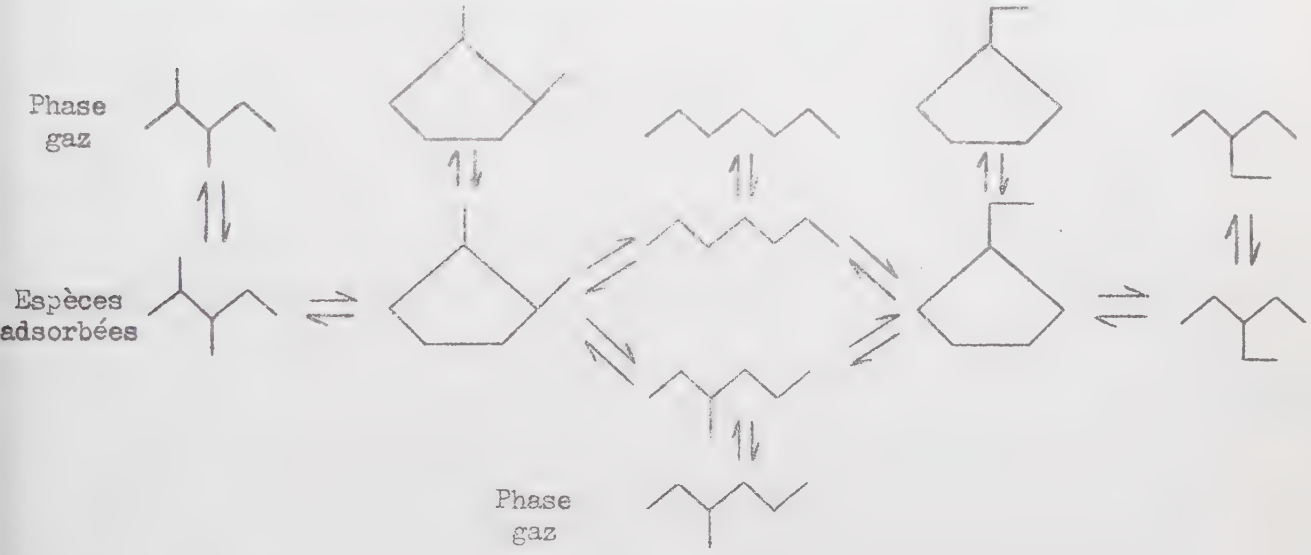


Schéma n° 6

Toutes ces étapes sont réversibles. Il est possible qu'entre toutes les espèces adsorbées, un équilibre soit rapidement obtenu - équilibre qui sera nécessairement très proche de celui existant entre les hydrocarbures dans la phase gaz.

On conçoit que la possibilité d'existence simultanée de ces différents intermédiaires cycliques puisse rendre plus rapide l'approche de la distribution thermodynamique. Et c'est en effet celle-ci qui est observée dès que la conversion dépasse 10 à 15 %.

5 - Etude du cracking accompagnant les réactions de contact du diméthyl-1,2 cyclopentane et du diméthyl-2,3 pentane à 320°.

a - Etude de la distribution des hexanes formés.

Nous observons la formation des hydrocarbures en C_6 suivants : n-hexane, méthyl-2 et méthyl-3 pentane, méthylcyclopentane et benzène ainsi que de diméthyl-2,3 butane toujours en très faibles quantités.

Nous donnons dans les figures 16 et 17a, b, c, les pourcentages des principaux hexanes par rapport aux hydrocarbures en C_6 et en C_7 formés dans l'hydrogénolyse et dans l'isomérisation, en fonction de la conversion en heptanes.

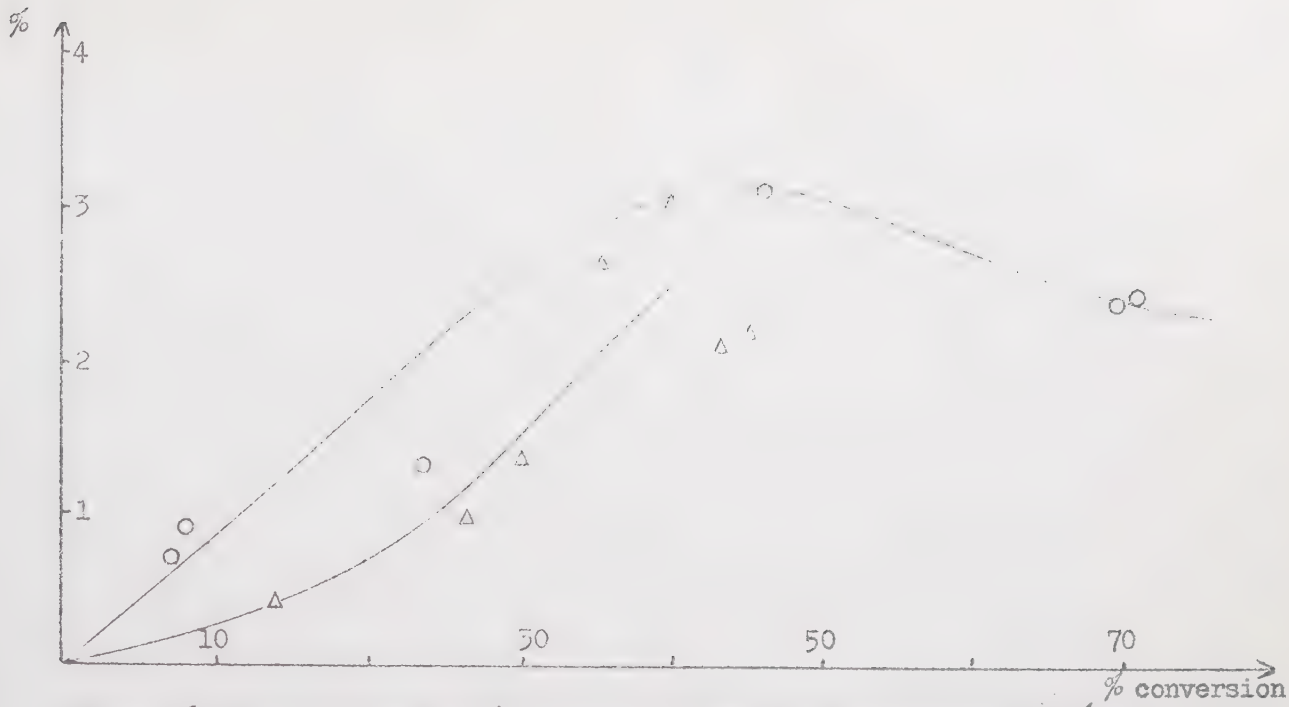


Fig. 16 - Pourcentage de méthylcyclopentane. Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320°.

o Hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane ;
Δ Isom. du diméthyl-2,3 pentane.

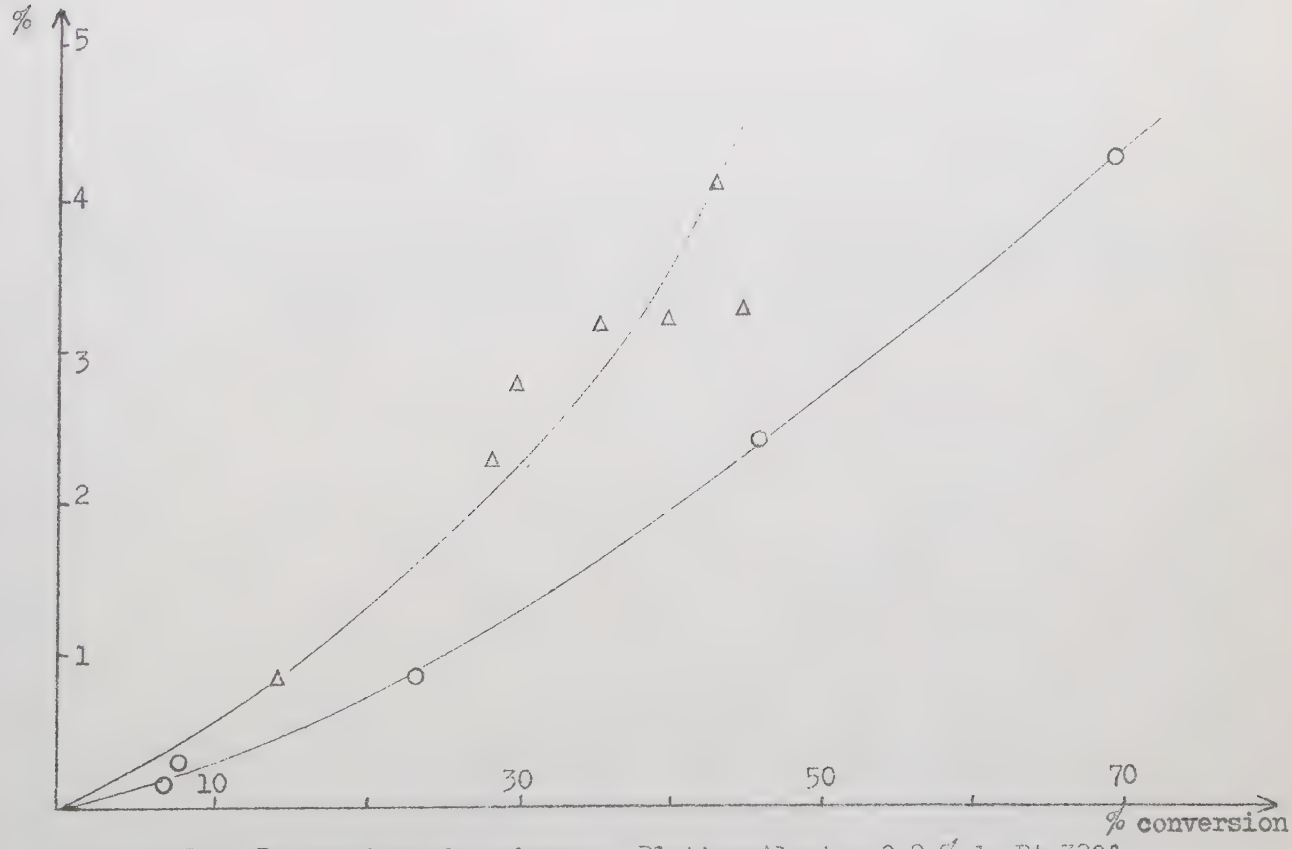


Fig. 17a - Pourcentage de n-hexane. Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320°.

o Hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane ;
Δ Isom. du diméthyl-2,3 pentane.

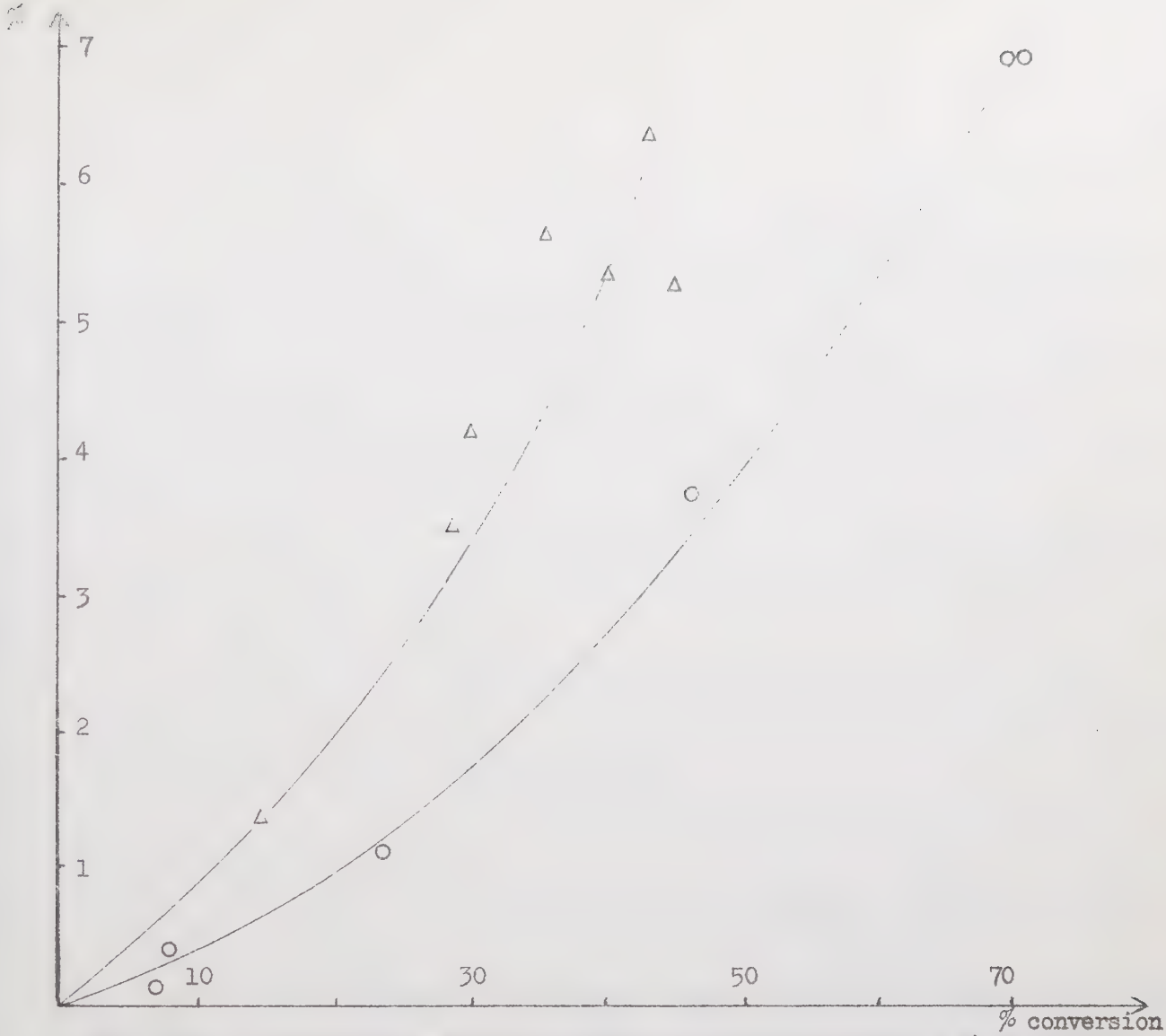


Fig. 17b - Pourcentage de méthyl-2 pentane. Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320°.
o Hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane ;
Δ Isom. du diméthyl-2,3 pentane.

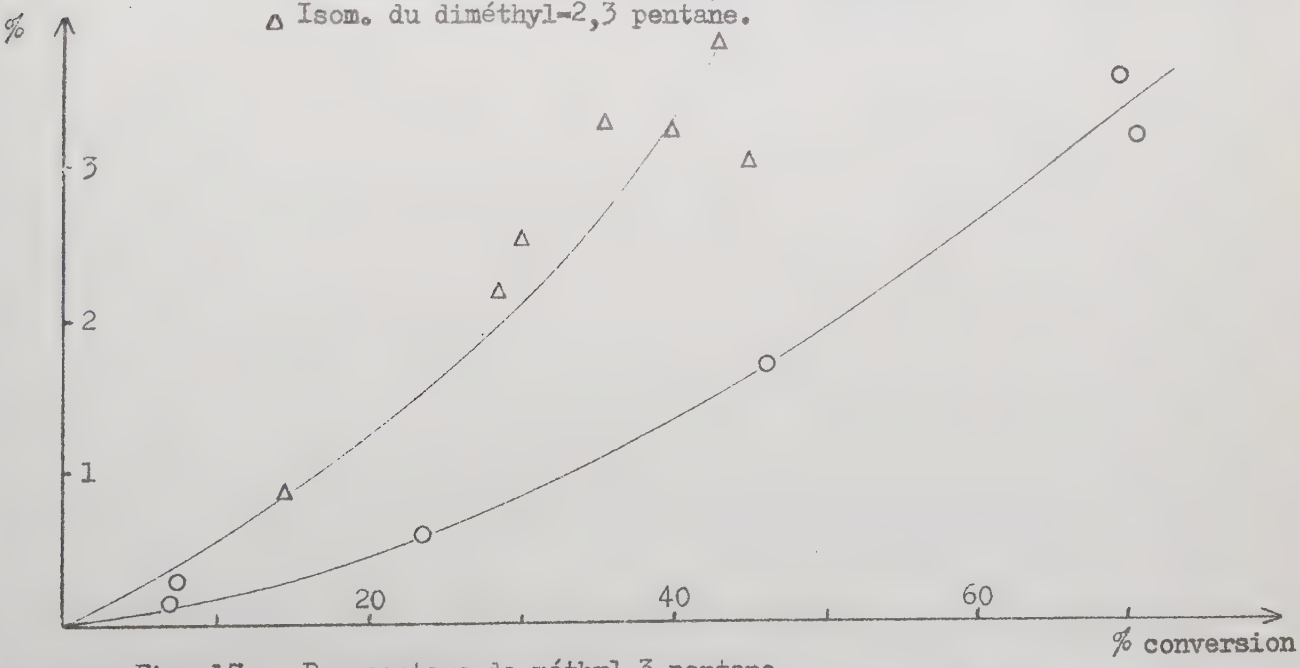


Fig. 17c - Pourcentage de méthyl-3 pentane.
Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320°. o Hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane ; Δ Isom. du diméthyl-2,3 pentane.

On constate que :

1) Le méthylcyclopentane (fig. 16) est un produit initial dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane.

De même, dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane, le méthylcyclopentane est, en majorité, formé initialement.

Dans les deux réactions la concentration du méthylcyclopentane passe par un maximum de 3 % pour une conversion de 40 %.

2) Les trois aliphatiques (fig. 17a, b, c) : le n-hexane, le méthyl-3 pentane et le méthyl-2 pentane sont aussi des produits initiaux dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane.

3) Les courbes donnant les concentrations des hexanes et du méthylcyclopentane en fonction de la conversion ont toutes une courbure vers le haut. Deux explications peuvent être envisagées :

- ou bien la formation d'une fraction de ces hydrocarbures dans des réactions secondaires,

- ou bien le caractère irréversible du cracking extensif (l'isomérisation et l'hydrogénolyse étant des réactions réversibles).

D'autre part, dans le tableau XX nous avons comparé les distributions en hexanes obtenues dans le cracking des heptanes avec celles obtenues dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et l'isomérisation du méthyl-2 pentane.

Tableau XX

Distributions des hexanes obtenus à partir des heptanes à 320°.

Corps de départ	ρ en %	ρ^* en %	R_1	R_2	R_3	% C_6/C_7	% benzène/C_6
thyl-2,3 pentane	14,5	87	1,62	1,03	1,66	-	-
d°	35,5	82	1,73	1,03	1,79	16,3	10,1
d°	40	79	1,67	1,00	1,68	16,35	9,1
d°	45	84	1,83	0,96	1,77	13,1	11,1
thyl-1,2 cyclopentane	23,5	69	1,91	0,71	1,35	-	-
d°	46	70	1,97	0,76	1,51	12	8,6
d°	70	86	1,95	0,84	1,63	20	14
yl-2 pentane		40	-	1,08	-	-	-
ylcyclopentane		70	1,76	0,85	1,50	-	-
modynamique			1,61	1,15	1,79	-	-

ρ Taux de conversion en heptanes

ρ^* Pourcentage des hexanes non cycliques dans les hexanes obtenus :

$$\rho^* = \frac{\text{méthyl-2 pentane + méthyl-3 pentane + n-hexane}}{\text{méthyl-2 pentane + méthyl-3 pentane + n-hexane + méthylcyclopentane}}$$

$$R_1^* = \frac{\text{méthyl-2 pentane}}{\text{méthyl-3 pentane}} \qquad R_2^* = \frac{\text{méthyl-3 pentane}}{\text{n-hexane}} \qquad R_3^* = \frac{\text{méthyl-2 pentane}}{\text{n-hexane}}$$

On remarque que :

1) le pourcentage des hexanes non cycliques est toujours très élevé,

2) dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane, les distributions en hexanes sont proches de celles obtenues dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane,

3) dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane, les valeurs obtenues sont voisines des valeurs thermodynamiques.

b - Etude de la distribution des pentanes formés.

Nous donnons dans les figures 18a et 18b les pourcentages de pentane et d'isopentane dans le mélange des hydrocarbures en C_5, C_6 et C_7 formés dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane et l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane, en fonction de la conversion.

Dans la figure 19, les rapports $\frac{\text{pentane}}{\text{iso-pentane}}$ sont représentés en fonction de la conversion ρ.

On constate que :

1) dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane, le pentane et l'iso-pentane sont des produits initiaux,

2) dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane le pentane est un produit initial.

La courbe donnant le pourcentage d'iso-pentane en fonction de la conversion ne permet pas de préciser s'il s'agit d'un produit primaire ou secondaire. Par contre le rapport $\frac{\text{pentane}}{\text{iso-pentane}}$ tend vers une limite très grande. L'iso-pentane est donc formé surtout dans des réactions secondaires.

6 - Etude sommaire de l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane et de l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane sur platine-alumine à 0,2 % de platine à 280°.

Le rapport R_3 obtenu dans l'hydrogénolyse et le rapport R'_3 obtenu dans l'isomérisation sont portés dans la figure 20a en fonction de la conversion.

L'extrapolation à conversion nulle n'a pu être faite que pour l'isomérisation. Ainsi, on obtient le rapport initial $R'_3 = 1,2 \pm 0,05$.

Le rapport R_3 obtenu dans l'hydrogénolyse, pour la plus faible conversion (24 %), est de 0,95.

Le pourcentage de diméthyl-1,2 cyclopentane formé dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane (figure 20b) passe par un maximum de 5 % pour une conversion de 20 %.

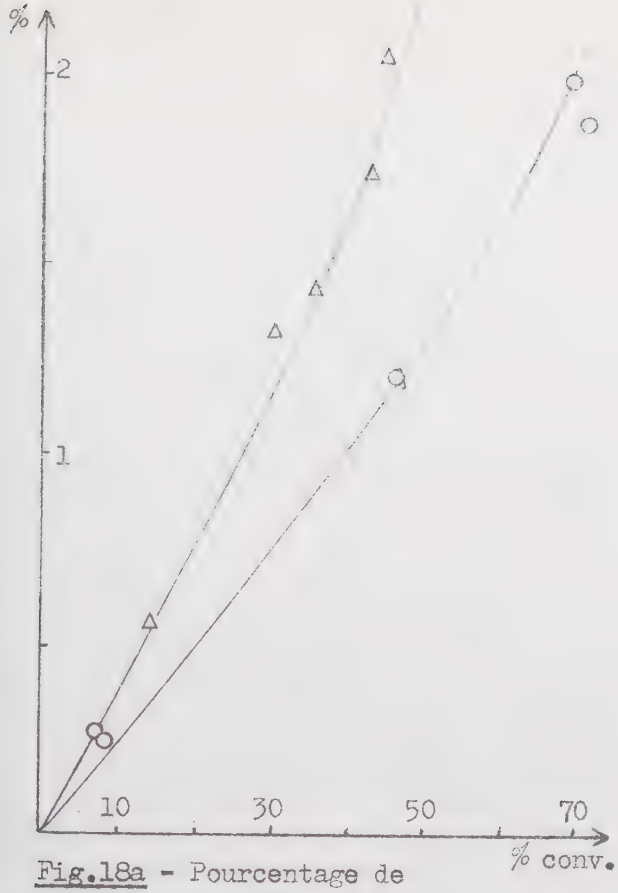


Fig.18a - Pourcentage de **n-pentane**

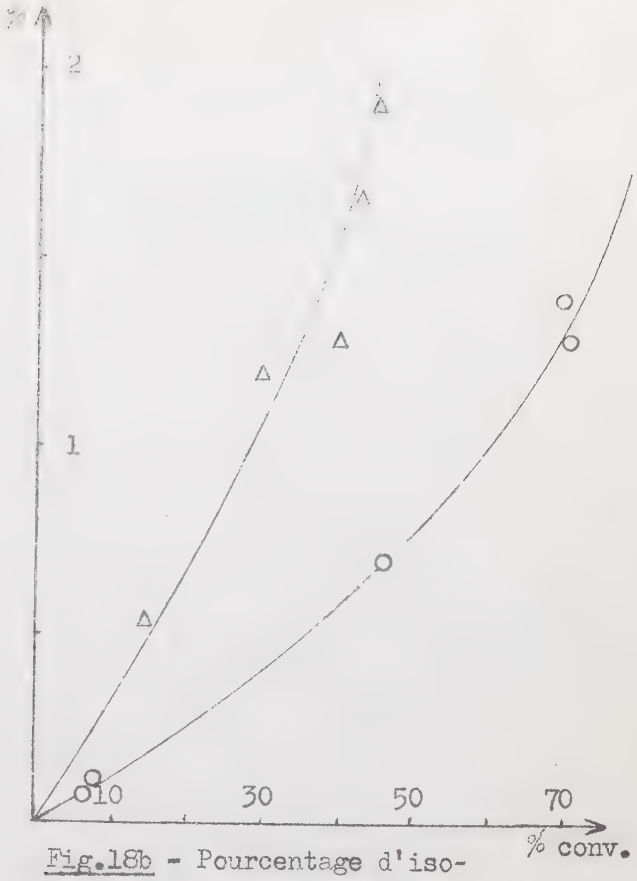


Fig.18b - Pourcentage d'iso-pentane

Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320°

o Hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane ; Δ Isom.du diméthyl-1,3 pentane.

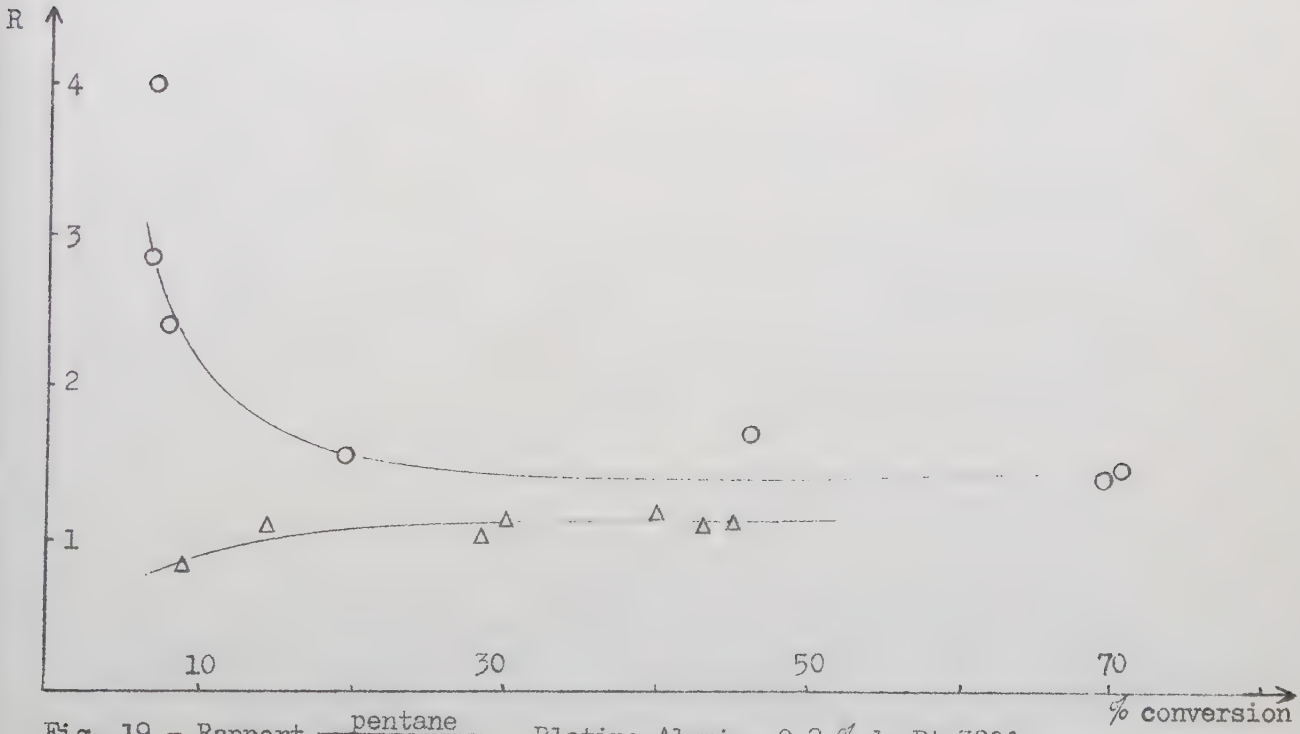


Fig. 19 - Rapport $\frac{\text{pentane}}{\text{iso-pentane}}$. Platine-Alumine 0,2 % de Pt 320°.

o Hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane ; Δ Isom.du diméthyl-1,3 pentane.

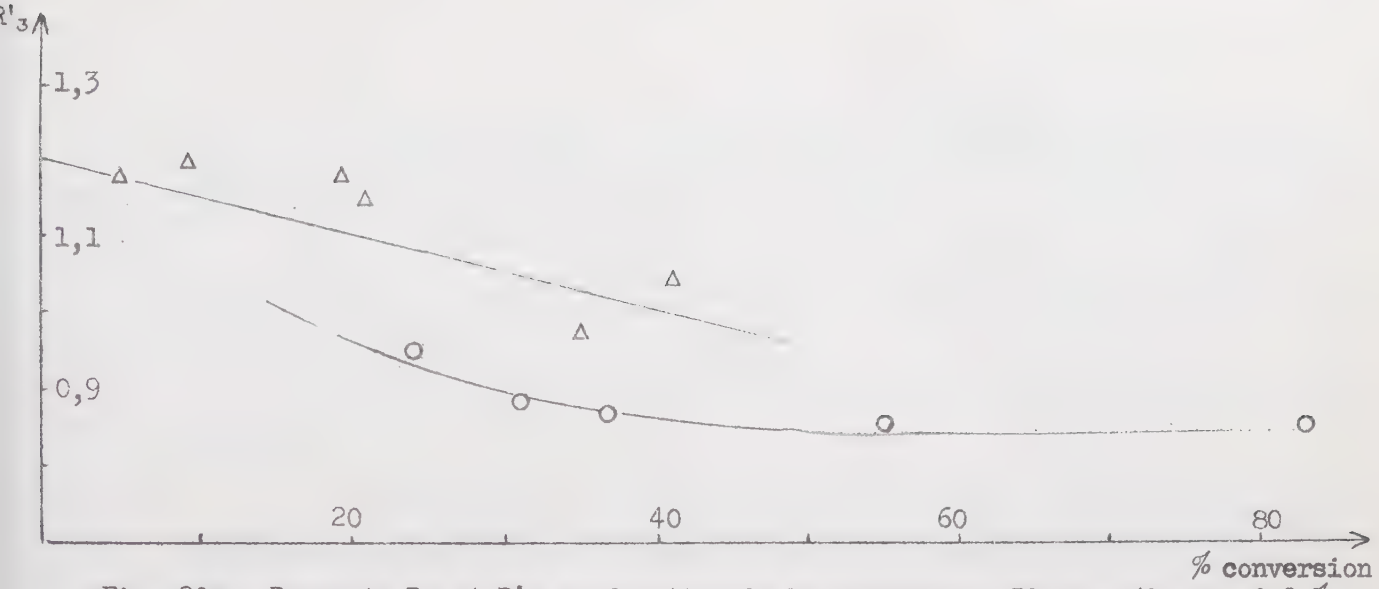


Fig. 20a - Rapports R_3 et R'_3 en fonction de la conversion. Platine-Alumine 0,2 % Pt 280°.

o Hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane ;
Δ Isomérisation du diméthyl-2,3 pentane.

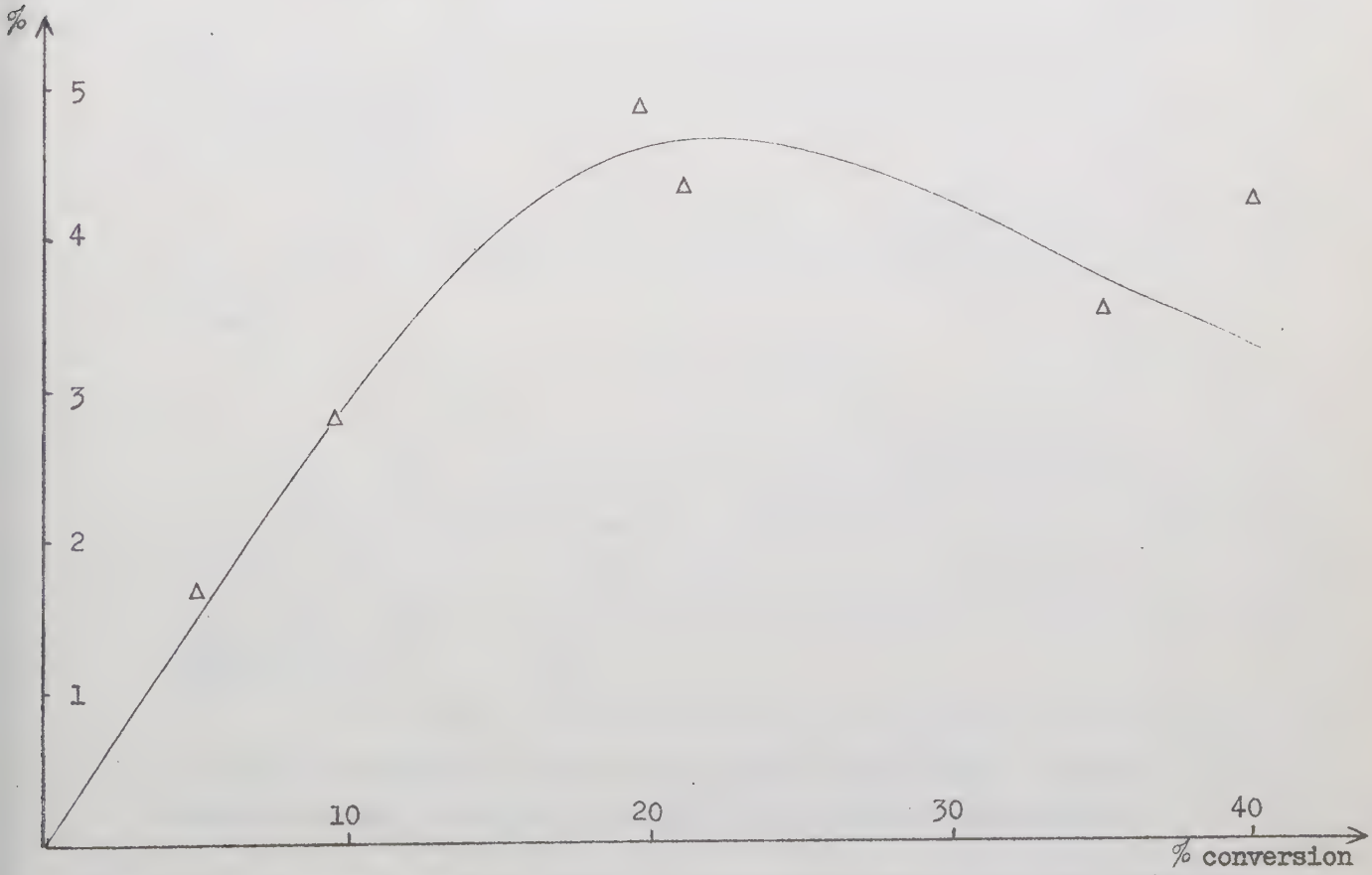


Fig. 20b - Pourcentage de diméthyl-1,2 cyclopentane formé dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane. Platine-Alumine 0,2 % de Pt 280°.

C - Etude des réactions de contact du diméthyl-1,2 cyclopentane et du diméthyl-2,3 pentane sur Platine-Alumine à différentes concentrations de Platine.

Des résultats antérieurs (8) ont montré l'effet de la concentration du platine des catalyseurs platine-alumine, dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et du diméthyl-1,3 cyclopentane.

Nous allons tenter d'étendre ces résultats à l'hydrogénolyse de quelques cyclopentanes substitués en C_7.

1 - Comparaison de l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane et de l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane sur platine-alumine à 10 % de platine, à 280°.

Les résultats sont donnés par les courbes $R = f(\text{conversion})$ des figures 21a, 21b, 21c.

Dans l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane, les enregistrements sont mauvais pour les faibles taux de conversion. Ils ne permettent pas d'obtenir la distribution initiale. On constate seulement que le rapport $R'_3 = \frac{\text{méthyl-3 hexane}}{\text{n-heptane}}$ décroît de 1,1 pour 40 % de conversion à 0,88 pour une conversion de 10 %.

Dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane, le nombre d'expériences étant plus grand, l'extrapolation à conversion nulle sera faite. On obtient :

$$R_1 = 8 \pm 0,5 \qquad R_2 = 2,8 \ (10\ \%) \qquad R_3 = 0,3 \pm 0,15$$

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus sur platine-alumine à 0,2 % de platine, on remarque que le pourcentage du diméthyl-2,3 pentane dans les produits de l'hydrogénolyse est quatre fois plus grand sur platine-alumine à 10 % de platine que sur platine-alumine à 0,2 % ; par contre, les pourcentages des méthyl-3 hexane et n-heptane sont plus petits sans toutefois que le rapport $\frac{\text{méthyl-3 hexane}}{\text{n-heptane}}$ soit modifié.

Les vitesses relatives de coupures de liaisons secondaires-tertiaires et tertiaires-tertiaires sont donc réduites dans le même rapport, alors que la vitesse relative de coupure des liaisons bi-secondaires augmente.

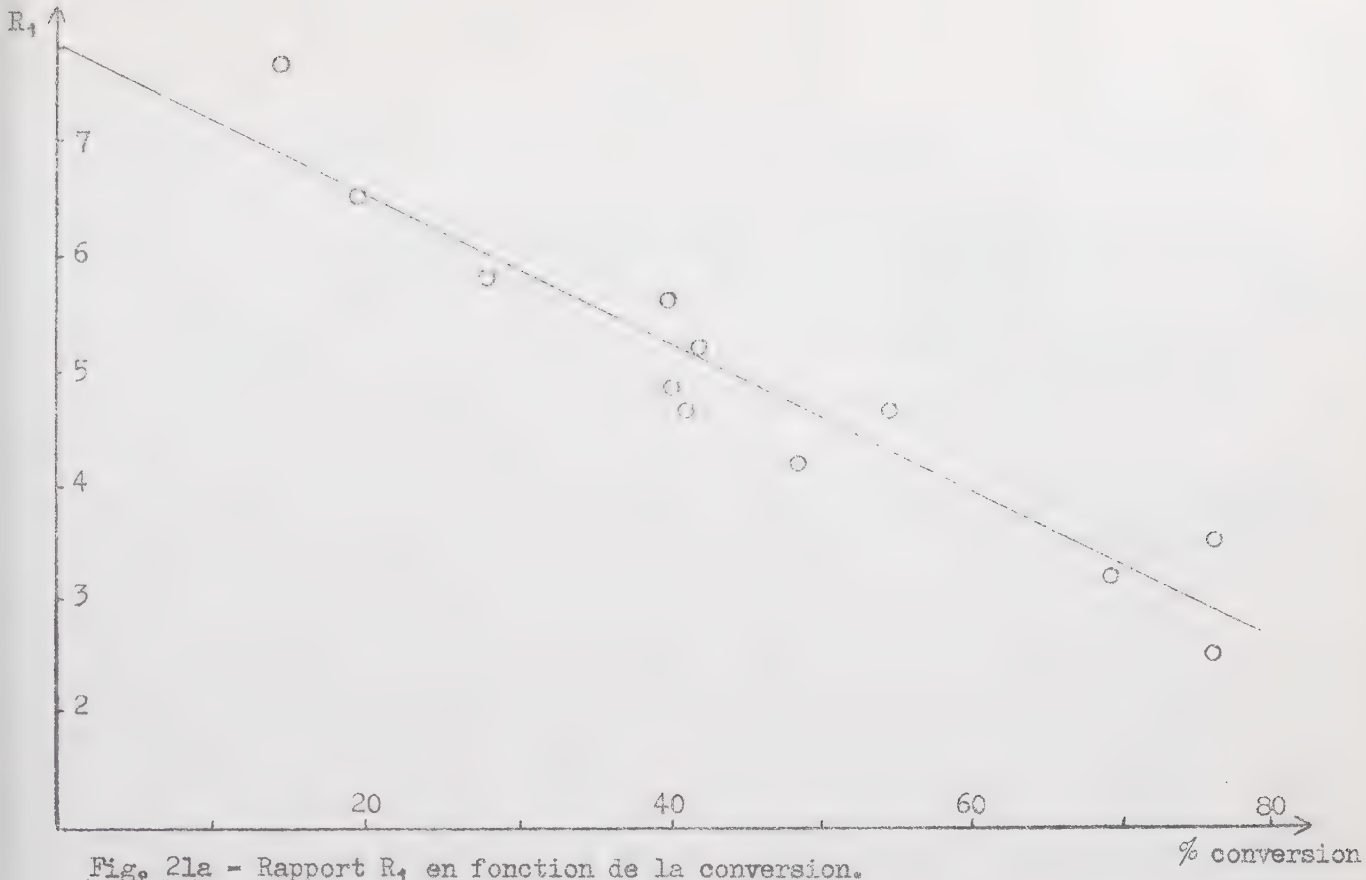


Fig. 21a - Rapport R_1 en fonction de la conversion.
Platine-Alumine 10 % de Pt 280°.
o Hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane.

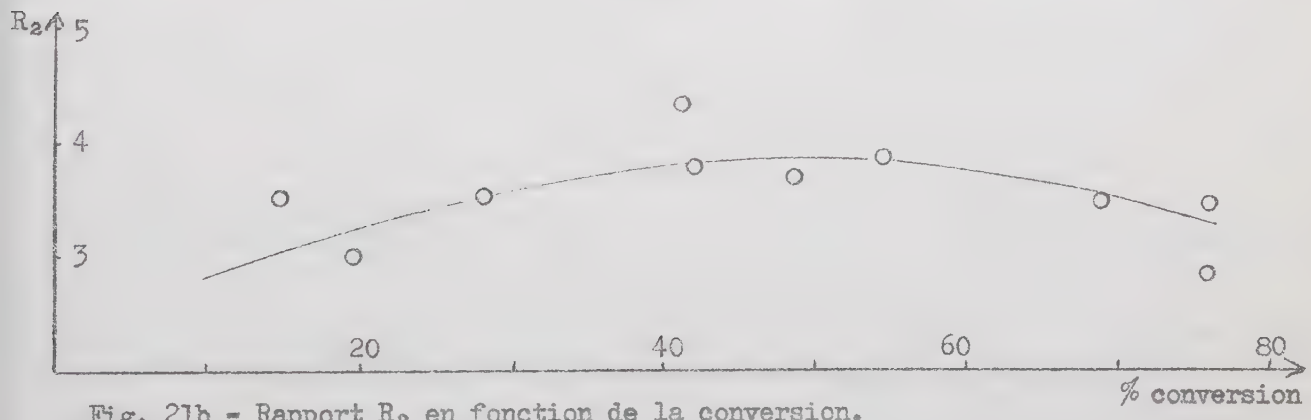


Fig. 21b - Rapport R_2 en fonction de la conversion.
Platine-Alumine 10 % de Pt 280°.
o Hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane.

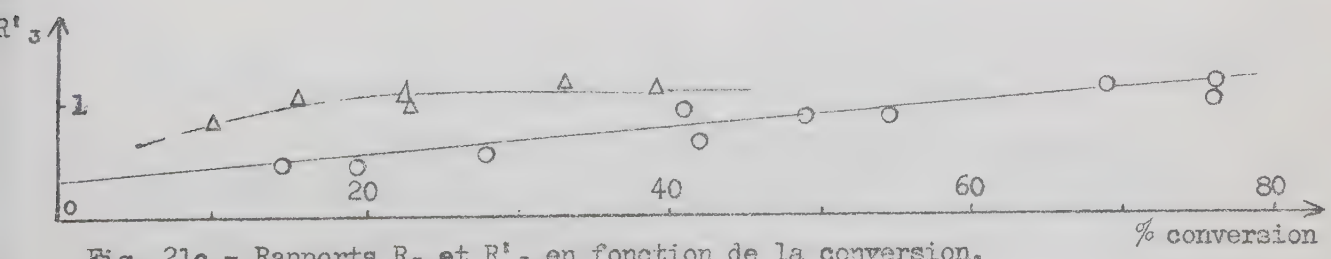


Fig. 21c - Rapports R_3 et R'_3 en fonction de la conversion.
Platine-Alumine 10 % de Pt 280°.
o Hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane ;
Δ Isom. du diméthyl-2,3 pentane.

2 - Résultats pour différentes concentrations du platine sur alumine.

Nous avons fait plusieurs hydrogénolyses du diméthyl-1,2 cyclopentane sur des catalyseurs à 1 - 1,5 - 2 et 6 % de platine sur l'alumine. Nous y joindrons les résultats déjà acquis avec les catalyseurs à 0,2 et 10 % de platine sur ce même support.

Nous donnons dans la figure 22 les courbes $R_1 = \frac{\text{diméthyl-2,3 pentane}}{\text{méthyl-3 hexane}} = f(\text{conversion})$ où l'effet de dispersion du platine sur le support est le plus net. On voit apparaître deux groupes de courbes :

- un premier groupe relatif aux catalyseurs à concentrations de platine sur alumine inférieures ou égales à 1,5 %,

- un second groupe pour les catalyseurs à concentrations de platine supérieures à 2 %.

Les courbes $R_2 = f(\text{conversion})$ se repartissent aussi en deux groupes. L'augmentation du rapport R_2 avec la concentration du platine est toutefois moins grande que pour le rapport R_1.

Enfin la variation du rapport R_3 est moins nette que pour les rapports R_1 et R_2. Toutefois on constate que R_3 diminue quand la concentration du platine sur l'alumine augmente.

Cela confirme et étend les résultats de GAULT (8).

- Le rapport des vitesses de coupures des liaisons $\frac{\text{secondaires-secondaires}}{\text{tertiaires-secondaires}}$ qui est égal au rapport R_1, augmente considérablement avec la concentration du platine sur le support.

- Le rapport R_2, égal à la moitié du rapport des vitesses de coupures $\frac{\text{secondaires-secondaires}}{\text{tertiaires-tertiaires}}$ augmente lui aussi, mais moins que R_1.

- Enfin le rapport R_3, égal à la moitié du rapport des vitesses de coupures $\frac{\text{tertiaires-secondaires}}{\text{tertiaires-tertiaires}}$, diminue légèrement.

D - Réactions de contact de l'éthylcyclopentane et de l'éthylpentane, sur platine-alumine à 0,2 et 10 % de platine sur alumine.

L'hydrogénolyse de l'éthylcyclopentane et l'isomérisation de l'éthylpentane ont été comparées sur platine-alumine à 0,2 et 10 % de platine.

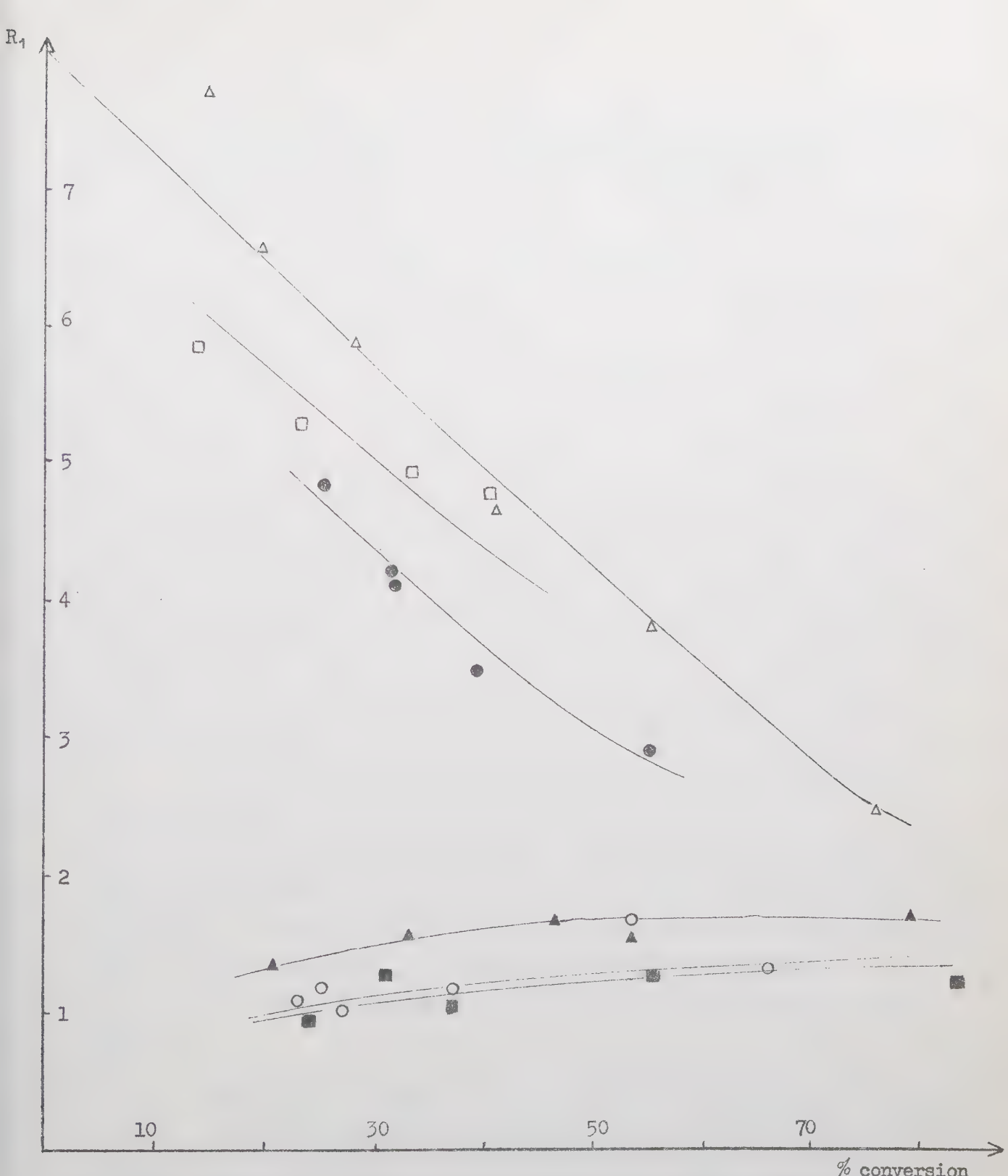


Fig. 22 - Rapport R_1 en fonction de la conversion dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane à 280° sur :

- ■ Pt-Alumine à 0,2 % de Pt
- ▲ " 1 % de Pt
- ○ " 1,5 % de Pt
- ● Pt-Alumine à 2 % de Pt
- □ " 6 % de Pt
- △ " 10 % de Pt.

L'éthylcyclopentane donne essentiellement comme produits de réaction le n-heptane (I) le méthyl-3 hexane (II) et l'éthylpentane (III)

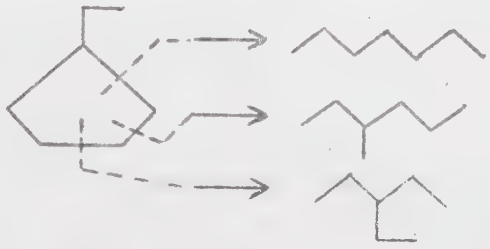


Schéma n° 7

De même l'isomérisation de l'éthylpentane conduit principalement aux deux autres hydrocarbures : le n-heptane et le méthyl-3 hexane.

De plus nous constatons, principalement sur le catalyseur à faible concentration de platine, la formation d'un troisième hydrocarbure qui, d'après son temps de rétention, peut être soit le diméthyl-2,3 pentane, soit le méthyl-2 hexane.

On observe enfin des petites quantités de diméthyl-1,2 cyclopentane mais pas de diméthyl-1,3 cyclopentane.

Le troisième hydrocarbure formé dans l'isomérisation est donc le diméthyl-2,3 pentane.

Les produits de cracking sont les mêmes que ceux obtenus dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1,2 cyclopentane et l'isomérisation du diméthyl-2,3 pentane. Toutefois, on remarque que les quantités de méthyl-3 pentane et de n-pentane sont ici 3 à 4 fois plus grandes que dans les réactions précédentes.

Les résultats relatifs aux heptanes sont groupés dans le tableau XXI.

Bien que nous soyons loin des distributions initiales, on constate que :

- sur platine-alumine à 0,2 % de platine, dans une marge de température de 60°, les rapports des 3 heptanes principaux formés sont voisins de ceux que l'on peut prévoir en supposant une égale chance de coupure des liaisons, soit $\frac{\text{méthyl-3 hexane}}{\text{éthylpentane}} = 2$ $\frac{\text{méthyl-3 hexane}}{\text{n-heptane}} = 1$ $\frac{\text{éthylpentane}}{\text{n-heptane}} = 0,5$

- Sur platine-alumine à 10 % de platine où les ruptures de liaisons secondaires-secondaires prédominent ; le rapport $\frac{\text{méthyl-3 hexane}}{\text{n-heptane}}$ est voisin de 4.

Tableau XXI

Hydrogénolyse de l'éthylcyclopentane. Isomérisation de l'éthylpentane

Cata.	Corps de départ	Temp.	%	%	%	%	%	%	ρ en %			
0,2 %	H	340°		17,3	7,62	17,3		57,3	42	2,27	1,00	0,44
0,2 %	H	300°	4,45	26,4	11,5	24,4	5,35	28	72	2,3	1,08	0,47
0,2 %	I	300°	2,82	13,4	67,5	12,4	3,65	5,5	37,5		1,08	
0,2 %	I	280°	13	26,1	30,1	20,6	4,27	2,75	70		1,27	
10 %	H	280°	1,69	19,8	7,95	5,20	0	65,4	34,7	2,49	3,81	1,53
10 %	H	280°	1,88	30,5	11,8	8,2	0	47,7	52,4	2,58	3,72	1,44
10 %	H	280°	6,37	36,8	14,6	11,2	0	31,1	78	2,52	3,28	1,30
10 %	I	280°	1,49	14,1	76,5	4,55	0	3,48	23,6		3,1	
10 %	I	280°	8,65	30,0	46,0	12,9	0	2,6	54		2,33	

H : Ethylcyclopentane

I : Ethylpentane

E - Déhydrocylisation du n-heptane et du méthyl-3 hexane sur platine-alumine à 0,2 et 10 % de platine, à 280°.

Le n-heptane peut se déhydrocycliser en :

- 1,5 pour donner l'éthylcyclopentane
- 2,6 pour donner le diméthyl-1,2 cyclopentane

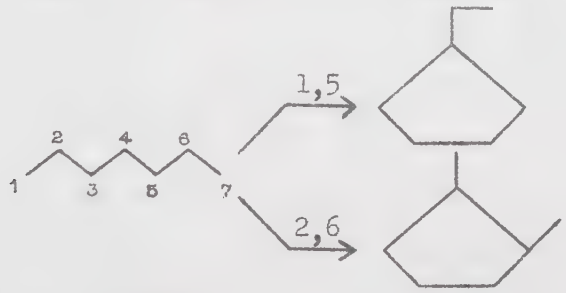


Schéma n° 8

Le méthyl-3 hexane peut se déhydrocycliser en :

- 1,5 pour donner le diméthyl-1,3 cyclopentane
- 2,6 pour donner le diméthyl-1,2 cyclopentane
- 3',6 pour donner l'éthylcyclopentane.

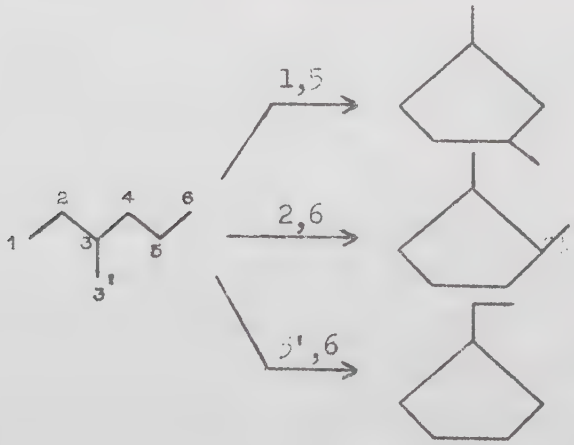


Schéma n° 9

L'étude très sommaire de l'isomérisation du n-heptane et du méthyl-3 hexane est faite à 280° sur du platine-alumine à 0,2 et 10 % de platine.

Les résultats de quatre expériences sont donnés dans le tableau XXII.

Tableau XXII

Déhydrocyclisation du n-heptane et du méthyl-3 hexane.

Corps de départ	Catalyseur	Conversion en C_7	% diméthyl-1,2 cyclopentane/C_7	% éthylcyclo-pentane/C_7	Rapports
n-heptane	0,2 % Pt/ Al_2O_3	32 %	8,7	2	Ra = 4,35
	10 % Pt/ Al_2O_3	10 %	3,34	0,2	Ra = 17
méthyl-3 hexane	0,2 % Pt/ Al_2O_3	42 %	6,74	1,98	Rb = 3,5
	10 % Pt/ Al_2O_3	25 %	3,8	0	Rb = ∞

$$Ra = \frac{\% \text{ du corps formé par déhydrocyclisation suivant deux carbones Secondaires-Secondaires}}{\% \text{ du corps formé par déhydrocyclisation suivant deux carbones Secondaires-Primaires}}$$

$$Rb = \frac{\% \text{ du corps formé par déhydrocyclisation suivant deux carbones Secondaires-Primaires}}{\% \text{ du corps formé par déhydrocyclisation suivant deux carbones Primaires-Primaires.}}$$

La quantité de diméthyl-1,3 cyclopentane ne peut être déterminée, le temps de rétention de ce corps étant le même que celui du méthyl-3 hexane.

Bien que les distributions initiales n'aient pas été cherchées, on constate que sur les deux catalyseurs les liaisons se forment préférentiellement entre des carbones secondaires. La déhydrocyclisation entre des carbones primaires-secondaires et surtout primaires-primaires est beaucoup plus difficile, en particulier avec le catalyseur à forte concentration de platine sur alumine.

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par KAZANSKII et coll. (16, 17) sur platine-charbon à 20 % de platine et très différents de ceux obtenus sur des catalyseurs acides, avec lesquels on n'observe pas d'ouverture de cycle, alors que la formation d'aromatiques (toluène) est prépondérante.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons montré directement, dans cette étude, l'existence d'un intermédiaire commun dans les réactions d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et d'isomérisation des hexanes sur un catalyseur platine-alumine à 0,2 % de platine.

Il nous semble raisonnable de penser que cet intermédiaire se forme au niveau des centres métalliques et non des centres acides du catalyseur.

Dans le cas des heptanes, un même hydrocarbure aliphatique peut se déhydrocycliser de plusieurs manières.

Il est donc difficile de prouver que le mécanisme mis en évidence dans l'isomérisation des hexanes intervient aussi dans l'isomérisation des heptanes.

Néanmoins les distributions d'hydrogénolyses et d'isomérisations varient avec la concentration du métal sur le support et de la même manière. Ceci montre que dans cette réaction encore, les réactions d'hydrogénolyses et d'isomérisations sont liées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J.R. ANDERSON et B.G. BAKER - Proc.Roy.Soc., 1963, A 271, 402.

(2) F.G. CIAPETTA et J.B. HUNTER - Ind.Eng.Chem., 1953, 45, 147.

(3) F.G. CIAPETTA, R.M. DOBRES et R.W. BAKER - Catalysis (P.H. Emmett, Reinhold Publ.Corp.Ed.) IV, p. 495-692.

(4) CONNOR, CIAPETTA, LEUM et FOWLE - Ind.Eng.Chem., 1955, 47, 152.

(5) F.G. GAULT - C.R.Acad.Sci.,1957, 245, 1620.

(6) F.G. GAULT et J.E. GERMAIN - 2ème Congrès International de Catalyse, Paris, 1960, Acte 2, 2461.

(7) F.G. GAULT - Annales de Chimie, 1960, 645.

(8) F.G. GAULT - Annales de Chimie, 1960, 676.

(9) F.G. GAULT et C. KEMBALL - Trans.Faraday Soc., 1961, 57, 178.

(10) J.E. GERMAIN, L. BASSERY et M. BLANCHARD - Bull.Soc.chim., 1958, 7, 958-64.

(11) E. GIL-AV et J. SHABTAI - Chem.Ind., 1959, 1630.

(12) HEINEMANN, MILLS, HATTMAN, KIRSCH - Ind.Eng.Chem., 1953, 45, 130.

(13) W.P. HETTINGER, C.D. KEITH, J.L. GUNG et J.W. TETER - Ind.Eng.Chem., 1955, 47, 719.

(14) KAZANSKII B.A., T.S. BULANOVA - Izv.Akad.Nauk S.S.S.R., 1947, 29-40.

(15) KAZANSKII B.A., Uspekhy Khimii, 1948, 17-655.

(16) KAZANSKII B.A., Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R., 1954, 95, 77-80.

(17) KAZANSKII B.A. et A.L. LIBERMAN - Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R., 1957, 117, 430-2.

(18) C. KEMBALL et I. WOODWARD - Trans. Faraday Soc., 1960, 56, 138.

(19) A.I.M. KEULEMANS et H.H. VOGE - J.Phys.Chem., 1959, 63, 476-480.

(20) R.J. KOBES, H. TOPIN Jr et P.H. EMMETT - J.amer:chem.Soc., 1955, 77, 5860.

(21) A.L. LIBERMAN, O.V. BRAGIN et B.A. KAZANSKII - Chem.Abstr., 60, 4850 b.

(22) G. MAIRE, G. PLOUIDI, J.C. PRUDHOMME et F.G. GAULT - A paraître au J. of Catalysis.

(23) G.A. MILLS, H. HEINEMANN, T.H. MILLIKEN et A.G. OBLAD - Ind.Eng.Chem., 1953, 45, 134.

(24) G.A. MILLS - Advances in Catalysis (Acad.Press.Inc.Ed.) IX, 1957, 639.

(25) MINACHEV, SCHUIKIN, TULUPOVA - Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R., 1954, 99, 777-80.

(26) NEWHAM J., Chem.Rev., 1963, 63, 124.

(27) H. PINES, R. OLBERG et V. IPATIEFF - J.amer.chem.Soc., 1948, 70, 537.

(28) R.C. PITKETHLY, A.G. GOBLE - IIème Congr.International de Catalyse, Paris, 1960, Acte 2, 1851.

(29) J.J. ROONEY, F.G. GAULT et C. KEMBALL - Proc.Chem.Soc., 1960, 407.

(30) J.J. ROONEY - J. of Catalysis, 1963, 2, 53.

(31) F. ROSSINI - Physical Chemistry of Hydrocarbons. A. FARKAS (Acad.Press. Inc.Ed.) Vol.I, 1950, 393.

(32) F. ROSSINI - J.Research Nat.Bur.Standards, 1949, 42, 251.

(33) F.E. SHEPPARD et J.J. ROONEY - J. of Catalysis, 1964, 3, 129.

(34) A.A. SMITH et C.C. BROWN - Catalysis (Emmett P.H. Ed.) Vol.VI, 141.

(35) L. SPENADEL et M. BOUDART - J.Phys.Chem., 1960, 64, 204.

(36) A.V. TOPCHIEV, G.M. MAMEDALIEV, M.V. SHIOHKINA, G.N. ANIKINA, A.N. KISLINSKII - Otdel.Khim.Nauk. S.S.S.R., 1960, 1084-93.

(37) P.B. WEISZ, E.W. SWEGLER - Science, 1957, 126, 31.

(38) N.D. ZELINSKII et B.A. KAZANSKII, A.F. PLATE - Ber., 1933, 66 B, 1415.

VU
Le Président du Jury,

J.M. CONIA

VU
Le Doyen,

N. LOZAC'H

VU et PERMIS D'IMPRIMER
Caen, le
Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,

Y. MARTIN